



Ana Paula da Silva Oliveira

Licenciada em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores

Valorização energética e material de lamas ricas em carbono e componentes minerais

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em
Energia e Bioenergia

Orientador: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves, Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa

Coorientador: Maria Cândida Lobo Guerra Vilarinho, Professora Auxiliar, Universidade do Minho

Júri:

Presidente: Doutor Pedro Miguel Ribeiro Viana Baptista

Arguentes: Doutor José Carlos Fernandes Teixeira
Doutor Eliseu Leandro Magalhães Monteiro

Vogais: Doutor Manuel Eduardo Cardoso Ferreira
Doutor João Miguel Dias Joanaz de Melo
Doutor Paulo Sérgio Duque de Brito
Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves

Julho, 2018



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Valorização energética e material de lamas ricas em carbono e componentes minerais

Copyright © Ana Paula da Silva Oliveira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Aos meus Pais ...

*“A morte é a curva da estrada,
Morrer é só não ser visto.
Se escuto, eu te oiço a passada
Existir como eu existo.*

*A terra é feita de céu.
A mentira não tem ninho.
Nunca ninguém se perdeu.
Tudo é verdade e caminho.”*

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Neste breve texto, e não querendo minorar toda a colaboração prestada por quem aqui foi omitido, expresso a minha gratidão em especial:

À minha orientadora, Professora Doutora Margarida Gonçalves por me ter apoiado neste projeto e, principalmente, por ter acreditado que, apesar da minha formação de base, eu era capaz de trabalhar neste tema que desde início me fascinou. Obrigada por tudo, mas acima de tudo por ser uma pessoa dedicada, profissional e confiante.

À minha coorientadora, Professora Doutora Cândida Vilarinho, da Universidade do Minho, pela disponibilidade e apoio, sempre que necessário.

À Professora Doutora Benilde Mendes, pela presença e apoio ao longo deste percurso.

À Professora Doutora Ana Luísa Fernando pela disponibilidade, apoio e colaboração.

À Professora Doutora Paula Duarte, pelas conversas divertidas e diferenças cromáticas.

Ao Professor Doutor José Carlos Teixeira, Doutor Jorge Araújo, Doutor André Mota e restantes colaboradores do CVR, o meu especial agradecimento por toda a disponibilidade e apoio que me foram dados durante os trabalhos necessários para a realização deste projeto.

Ao Professor Doutor Paulo Lemos pela cedência do bio-óleo de pinho necessário para a complementação dos ensaios.

Ao Sr. Vitor Carmona, Eng.º Fernando Gamboa de Carvalho e Eng.º Nuno Carmelo da Carmona, S.A, cujas amostras serviram de base para todo o trabalho realizado, e sem as quais este projeto não teria sido possível.

Ao meu colega Luís Durão, pelo apoio, ajuda e conselhos, e pela amizade e incentivo ao longo destes anos de trabalho. Eu sei que não há almoços grátis!

À minha “parceira” de laboratório, Catarina Nobre por toda a colaboração, boa disposição e companhia (*“May the force be with you”*). A todos os colegas de laboratório, Catarina Viegas, Ricardo Correia, Inês Inácio, Liliana Serrano, Ana Sofia Cruz e Andrei Longo, por todo o apoio, boa disposição e companheirismo. Aos Meninos Vasco Soares e Mariana Paiva pelos bons momentos e pelo exemplo de trabalho e dedicação. Obrigada, pelo sorriso contagioso.

A todos os colaboradores do DCTB e técnicos do Laboratório de Análises Requite.

Às Técnicas do Laboratório de Química e Bioquímica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre e ao Professor Doutor Paulo Brito por tornar possível esta colaboração.

À Galp pelo apoio final na realização de ensaios de última hora.

Ao 1º SAR Almeida por “segurar as pontas” sempre que eu não podia assegurar as minhas obrigações de trabalho. Bem-haja!

À minha família por estar presente, mesmo na minha ausência. Aos meus filhos Ana e Pedro por estarem ao meu lado e aceitarem tantas ausências e mau humor, por me apoiarem e incentivarem, mesmo quando estava desanimada. Eu sei que posso sempre contar convosco.

E por último, por ser o primeiro, ao Zé o meu obrigada por tudo, porque a vida não é um arco íris e também não é sempre a preto e branco!

*“A verdadeira ciência ensina sobretudo a duvidar e a ser ignorante.”
(Miguel Unamuno)*

Resumo

As operações de limpeza de navios, tanques de petróleo ou a reciclagem de óleos minerais usados, produzem grandes quantidades de lamas ricas em hidrocarbonetos classificadas como resíduos perigosos. Em Portugal estas lamas têm sido, até agora, co-incineradas ou depositadas em aterros no entanto, os impactes ambientais destas soluções motivam o interesse no desenvolvimento de processos de tratamento mais sustentáveis.

O objetivo deste trabalho é desenvolver métodos de fracionamento de lamas de hidrocarbonetos para obtenção de produtos homogêneos e avaliar a viabilidade da valorização energética ou material desses produtos.

O primeiro processo estudado foi a destilação simples, que permitiu fracionar seis lamas oleosas com diferentes características, em produtos gasosos (1,0 a 7,9% m/m), fases aquosas (4,2 a 79,6% m/m), emulsões (0 a 77,1% m/m) e fases orgânicas (0 a 24,4%), restando um resíduo sólido com 2,0 e 26,6% m/m da massa inicial. Os produtos gasosos, líquidos orgânicos e sólidos foram caracterizados quanto à sua composição aproximada, elementar e mineral e quanto ao seu poder calorífico. Determinaram-se alguns parâmetros relevantes para a remediação da fase aquosa nomeadamente pH, condutividade, CQO e fenóis totais. Os perfis de compostos orgânicos presentes nas fases líquidas (aquosa e orgânica) foram determinados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Os gases e fase orgânica apresentaram características adequadas à sua valorização energética enquanto a fase aquosa deverá ser alvo de um processo de remediação apropriado. A emulsão água:óleo foi fracionada por tratamento com cinza de biomassa tendo-se obtido um sobrenadante aquoso e um precipitado. O sobrenadante foi caracterizado quanto aos mesmos parâmetros que a fase aquosa da destilação e deve ser também sujeito a remediação. O resíduo sólido da destilação e o precipitado resultante do fracionamento da emulsão foram utilizados como aditivos em respetivamente argamassas e cerâmicas e os materiais obtidos foram submetidos a testes de resistência mecânica que demonstraram a viabilidade desta forma de valorização destes resíduos sólidos.

Numa segunda fase desenvolveu-se um novo processo designado como destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH) no qual lamas de hidrocarbonetos foram tratadas termicamente na presença de um líquido combustível e eventualmente na presença de biomassa lenhocelulósica. A mistura inicial de reagentes sofre a destilação dos componentes voláteis, incluindo a água e a conversão hidrotérmica dos componentes não voláteis para originar hidrocarvões.

Este processo foi testado com: a) 3 lamas oleosas e as suas misturas com biomassa (1:10), na presença de gasóleo; b) uma mistura de biomassa com lama oleosa na presença de: gasóleo, 2 destilados de bio-óleo da pirólise de óleos alimentares usados e uma mistura de bio-óleo de pinho + gasóleo (1:1); e c) biomassa simples na presença de gasóleo e na presença da mistura de gasóleo com bio-óleo de pinho. Nos diversos ensaios obtiveram-se produtos gasosos (1,0 a 11,6%), fases aquosas (7,3 a 40,7%) e fases líquidas orgânicas (16,0 e 55,9%) restando no vaso reacional um resíduo sólido carbonoso (23,4 a 57,2%). Os produtos do processo de DS-CH foram caracterizados relativamente aos mesmos parâmetros indicados acima de forma a estabelecer os métodos adequados para a sua valorização ou remediação.

O poder calorífico superior das fases orgânicas variou entre 37,5 e 45,4 MJ/kg e o dos produtos sólidos foi de 21,9 a 30,1 MJ/kg, evidenciando o seu potencial de valorização energética. Os gases produzidos no processo tiveram um poder calorífico inferior a 9 MJ/kg mas podem contribuir para as necessidades energéticas do processo.

A eficiência energética do processo variou entre 76 e 97% pelo que se pode perspetivar a sua implementação numa escala industrial.

O carvão produzido por DS-CH de misturas de biomassa com a lama LH7 na presença de gasóleo foi incorporado em pellets de biomassa e a sua composição bem como o seu comportamento em combustão foram avaliados para determinar a influência deste aditivo no rendimento energético da combustão, nas emissões gasosas e na composição das cinzas.

Palavras-chave: Lamas oleosas, destilação, destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH), conversão termoquímica, valorização energética, remediação.

Abstract

The cleaning operations of oil tanks and ships or the pretreatment of used mineral oils produce large amounts of oil sludge that can be classified as a hazardous waste. These oily residues are a complex mixture of hydrocarbons, water and mineral components, many of which are toxic. In Portugal these oily sludges have been, until now, co-incinerated or landfilled. However, the high content of poly-aromatic hydrocarbons and in some cases heavy metals pose environmental concerns associated with these methods of disposal.

The aim of this paper is to explore its fractionation by distillation, as a methodology for the isolation of homogeneous fractions which can be used for remediation of soil or energy valorization through different technologies.

The first process was simple distillation, which allowed the fractionation of six oily sludges with different characteristics in gas products (1.0 to 7.9% m/m), aqueous phases (4.2 to 79.6% m/m), emulsions (0 to 77.1% w/w) and organic phases (0 to 24.4%), leaving a solid residue with 2.0 and 26.6% w/w initial mass. The organic liquids and solids were characterized in their approximate, elemental and mineral composition and their calorific value. Also, some parameters, relevant to the remediation of the aqueous phase, were determined, namely, pH, conductivity, COD and total phenols. The profiles of organic compounds present in the liquid phases (aqueous and organic) were determined by gas chromatography and mass spectrometry. The gases and organic phase presented characteristics suitable for their energetic recovery while the aqueous phase should be the target of an appropriate remediation process. The water:oil emulsion was fractionated by treatment with biomass ash to obtain an aqueous supernatant and a precipitate. The supernatant was characterized by the same parameters as the aqueous phase of the distillation and should also be subject to remediation. The solid residue of the distillation and the precipitate resulting from the fractionation of the emulsion were used as additives in, respectively, mortars and ceramics while the obtained materials were submitted to tests of mechanical resistance that demonstrated the viability of this form of valorization of these solid residues.

In a second step, a new process was developed as simultaneous distillation and hydrothermal carbonization (SD-HTC) in which hydrocarbon sludge was thermally treated in the presence of a combustible liquid and possibly in the presence of lignocellulosic biomass. The initial mixture of reactants undergoes distillation of the volatile components, including water and the hydrothermal conversion of the non-volatile components to give hydrocarbons.

This process was tested with: a) 3 oily sludges and their mixtures with biomass (1:10) in the presence of gas oil; b) a mixture of biomass with oily sludge in the presence of: gas oil, 2 bio-oil distillates from pyrolysis of used cooking oils and a mixture of pine bio-oil + gas oil (1:1); and c) simple biomass in the presence of gas oil and in the presence of the mixture of gas oil with pine bio-oil. In the various tests, gaseous products (1.0 to 11.6%), aqueous phases (7.3 to 40.7%) and organic liquid phases (16.0

and 55.9%) were obtained in the vessel A solid carbonaceous residue (23.4 to 57.2%) was obtained. The products of the SD-HTC process have been characterized with respect to the same parameters indicated above in order to establish suitable methods for their recovery or remediation.

The high heating value of the organic phases ranged from 37.5 to 45.4 MJ/kg and for the solids from 21.9 to 30.1 MJ/kg, showing their potential for energy recovery. The gases produced in the process had a smaller calorific power of 9 MJ/kg but may contribute to the energy needs of the process.

The energy efficiency of the process ranged from 76 to 97%, so that it can be implemented on an industrial scale.

The carbon produced by SD-HTC from biomass mixtures with LH7 oily sludge in the presence of diesel was incorporated into biomass pellets and its composition as well as its combustion behaviour were evaluated to determine the influence of this additive on the energy efficiency of combustion, gaseous emissions and ash composition.

Keywords: Oil sludge, distillation, simultaneous distillation and hydrothermal carbonization (SD-HTC), thermochemical conversion, energy recovery, remediation.

Conteúdo

1	Objetivos e motivação	1
1.1	Fundamentação	1
1.2	Gestão de resíduos e sustentabilidade ambiental.....	1
1.3	Motivação.....	2
1.4	Objetivos e Organização da tese.....	3
2	Enquadramento	7
2.1	Conceitos gerais	7
2.2	Gestão de resíduos	8
2.3	Política energética e de valorização de resíduos	11
2.3.1	Estatísticas de produção, valorização e deposição em aterro de resíduos	15
2.3.2	Estratégias de reciclagem de materiais a partir dos resíduos produzidos	20
2.4	Resíduos heterogêneos com elevado teor de água – lamas de resíduos urbanos	22
2.4.1	Diferentes tipos de lamas industriais produzidas	22
2.4.2	Tratamento e valorização de lamas oleosas	27
2.4.3	Métodos de tratamento e valorização de lamas	27
3	Fracionamento de lamas ricas em hidrocarbonetos por destilação	45
3.1	Introdução	45
3.2	Materiais e métodos	61
3.2.1	Amostragem.....	61
3.2.2	Ensaio de destilação	61
3.2.3	Caracterização das lamas	63
3.2.4	Caracterização dos produtos da destilação	63
3.2.5	Testes de valorização dos subprodutos sólidos	64
3.2.6	Balanço energético	66
3.2.7	Procedimentos analíticos.....	67
3.3	Resultados e discussão	74
3.3.1	Características das lamas de hidrocarbonetos	74
3.3.2	Rendimentos de destilação	80
3.4	Caracterização dos produtos da destilação	83
3.4.1	Fase gasosa	83
3.4.2	Fase aquosa	84
3.4.3	Fase orgânica	89
3.4.4	Caracterização da emulsão água:óleo	98
3.4.5	Sólido de destilação	100
3.5	Valorização material da emulsão água:óleo e do resíduo sólido da destilação.....	103
3.5.1	Tratamento da emulsão água:óleo com cinzas de biomassa	103
3.6	Diagrama de van Krevelen	117

3.7	Balço energético	118
3.8	Conclusões	122
4	Destilação simultânea e carbonização hidrotérmica de misturas de biomassas	125
4.1	Introdução	125
4.2	Materiais e Métodos	132
4.2.1	Amostragem.....	132
4.2.2	Processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica.....	132
4.2.3	Caracterização das matérias-primas	135
4.2.4	Caracterização dos produtos.....	135
4.2.5	Balço energético do processo	135
4.2.6	Procedimentos analíticos.....	135
4.3	Resultados e Discussão	139
4.3.1	Caracterização das matérias-primas	142
4.3.2	Processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica – rendimento de produtos obtidos.....	147
4.3.3	Caracterização dos produtos gasosos	155
4.3.4	Caracterização dos produtos líquidos	157
4.3.5	Caracterização dos produtos sólidos	184
4.4	Diagrama de van Krevelen só com resíduo carbonoso e lama.....	191
4.5	Balço energético do processo	193
4.6	Conclusões	196
5	Testes de incorporação dos produtos sólidos orgânicos em <i>pellets</i> de biomassa	199
5.1	Introdução	199
5.2	Materiais e métodos	201
5.2.1	Matéria prima	202
5.2.2	Ensaio de combustão	202
5.2.3	Processo de peletização.....	204
5.2.4	Caracterização da matéria prima e <i>pellets</i>	204
5.2.5	Caracterização das cinzas.....	205
5.2.6	Eficiência energética.....	205
5.2.7	Caracterização dos gases de exaustão	205
5.2.8	Descrição dos procedimentos analíticos	205
5.3	Resultados e discussão	211
5.3.1	Caracterização da matéria prima.....	211
5.3.2	Caracterização dos pellets produzidos.....	214
5.3.3	Emissões da Combustão.....	216
5.3.4	Caracterização das cinzas.....	219
5.4	Eficiência.....	222
5.5	Conclusões	223

6	Conclusões e perspectivas futuras	225
6.1	Considerações finais	225
6.2	Trabalhos futuros	227
	Referências	229

Lista de Figuras

Figura 2.1: Fluxo de Material numa cidade "Zero Resíduos"	10
Figura 2.2: Política dos 5Rs	11
Figura 2.3: Distribuição da produção de energia elétrica.....	12
Figura 2.4: Evolução do consumo de Energia Primária e Final em Portugal	13
Figura 2.5: Distribuição da satisfação do consumo de energia elétrica nacional por fonte primária	13
Figura 2.6: Emissões de GEE de Portugal desde 2006 em comparação com a Europa	14
Figura 2.7: Repartição das emissões de GEE por sector de atividade, no ano 2014, na Europa a 28 e em Portugal.....	15
Figura 2.8: Princípios da hierarquia da gestão de resíduos.....	16
Figura 2.9: Evolução da produção de resíduos perigosos incluindo lamas e efluentes industriais perigosos, entre 2011 e 2015.	25
Figura 2.10: Evolução da produção de resíduos não perigosos incluindo lamas e efluentes industriais não perigosos, entre 2011 e 2015.	26
Figura 2.11: Métodos de tratamento das lamas oleosas	28
Figura 2.12: Lama depositada em aterro	29
Figura 2.13: Processos de recuperação e valorização de lamas residuais	30
Figura 2.14: Representação esquemática do processo de eletrocoagulação	33
Figura 2.15: Sistema de tratamento de lamas oleosas através de ultrassons	34
Figura 2.16: Exemplo de processo simplificado de extração com solventes.....	36
Figura 2.17: Aspeto de uma amostra de lama oleosa antes e depois de um ciclo de congelação-descongelação	38
Figura 2.18: Exemplo de uma coluna de destilação de crude de uma refinaria	39
Figura 2.19: Fracionamento de crude por destilação à pressão atmosférica	40
Figura 2.20: Fluxograma de um processo de pirólise de lamas oleosas num reator de leito fluidizado.	41
Figura 2.21: Esquema de pirólise em leito fluidizado com combustão dos resíduos carbonosos acumulados no leito	42
Figura 2.22: Representação esquemática do processo de gaseificação	44
Figura 3.1: Pontos de recolha de óleos usados (não alimentares).....	46
Figura 3.2: Representação esquemática do processo de tratamento de lamas.....	47
Figura 3.3: Representação esquemática do funcionamento de uma centrífuga de três fases.....	47
Figura 3.4: Esquema de estação de tratamento de resíduos de hidrocarbonetos	48
Figura 3.5: Esquema detalhado da centrifugação a 3 fases e respetivas características dos produtos iniciais e obtidos após centrifugação	49
Figura 3.6: Instalação de destilação simples utilizada no fracionamento das lamas.	62
Figura 3.7: Medição do abaixamento após a preparação da argamassa com o molde tronco-cónico	64
Figura 3.8: Molde com padrão (P) e duas misturas (A e B) a 5%.....	65

Figura 3.9: Produtos obtidos por destilação simples	80
Figura 3.10: Estrutura proposta para a) alcatrões e b) asfaltenos presentes em frações de petróleo provenientes do Cazaquistão	81
Figura 3.11: Comparação dos rendimentos das diferentes lamas sujeitas ao processo de destilação simples.....	82
Figura 3.12: Composição da fase gasosa recolhida durante a destilação das diferentes lamas	83
Figura 3.13: Imagens do aspeto da fase aquosa no momento de destilação	84
Figura 3.14: Aspeto das fases aquosas (FA) obtidas por destilação simples das diferentes lamas	85
Figura 3.15: Rendimento de fase aquosa e rendimento total de destilação (Fase aquosa + Emulsão água:óleo + óleo) para as diferentes lamas.	85
Figura 3.16: Cromatograma dos componentes orgânicos presentes na fase aquosa LH4, com identificação dos picos com áreas mais significativas.....	88
Figura 3.17: Perfil cromatográfico da fase aquosa LH1, com identificação dos picos com áreas mais significativas.....	89
Figura 3.18 : Aspeto das fases orgânicas obtidas na destilação das diferentes lamas.	90
Figura 3.19: Perfis de hidrocarbonetos (detetados em modo de seleção do ião 57), presentes nas fases orgânicas provenientes da destilação das lamas: a) LH3 e b) LH4	91
Figura 3.20: Perfil cromatográfico padrão de hidrocarbonetos saturados (em modo de seleção do ião 57), utilizado na avaliação da distribuição de números de carbono dos óleos recolhidos na destilação das lamas.	96
Figura 3.21: Distribuição do número de carbonos das fases orgânicas destiladas considerando intervalos de a) grupos de 2 carbonos e b) grupos de 6 carbonos	98
Figura 3.22: Imagens das diferentes fases água:óleo obtidas por destilação das diversas lamas	99
Figura 3.23: Aspeto dos diferentes resíduos sólidos obtidos após a destilação das diversas lamas.	100
Figura 3.24: Coagulação da emulsão e produtos obtidos.....	104
Figura 3.25: Rendimentos de coagulação.....	105
Figura 3.26: Cromatogramas dos extratos obtidos a partir do sobrenadante resultante do tratamento com cinzas da emulsão correspondente à lama LH3 a numeração apresentada corresponde à utilizada na Tabela 3.25.....	106
Figura 3.27: Cromatograma do extrato obtido a partir do sobrenadante resultante do tratamento com cinzas da emulsão correspondente à lama LH4 a numeração apresentada corresponde à utilizada na Tabela 3.25.....	107
Figura 3.28: Cromatogramas dos extratos obtidos a partir dos sobrenadantes resultante do tratamento com cinzas da emulsão correspondente às lama LH3,LH4 e LH5; a numeração apresentada corresponde à utilizada na Tabela 3.25.	108
Figura 3.29: Sequência da execução dos provetes de argamassa com incorporação de sólido de destilado de LH3 e LH4	112
Figura 3.30: Representação do processo de incorporação do precipitado seco em argila	115
Figura 3.31: Diagrama de van Krevelen correspondente às lamas desidratadas e aos produtos da destilação das lamas (numa base seca isenta de cinzas)	117

Figura 3.32: Diagrama de van Krevelen com introdução de uma lama de hidrocarbonetos e os produtos obtidos por pirólise em Prithiraj e Kauchali (respetivamente LHid; OP-LHid e SP-LHid) , (numa base seca sem cinzas)	118
Figura 3.33: Energia produzida na oxidação dos produtos resultantes da destilação de uma quantidade de lama bruta equivalente a 1 kg de lama seca (colunas, eixo principal); comparação entre a energia total obtida a partir dos produtos de destilação e a energia necessária para evaporar a água contida na lama bruta (linhas, eixo secundário).....	120
Figura 3.34: Balanço energético entre o calor produzido na oxidação dos gases, fase orgânica e sólidos resultantes da destilação e a energia necessária para desidratar as correspondentes lamas brutas	121
Figura 3.35: Fluxo mássico e respetiva gama do poder calorífico dos produtos de entrada no processo de destilação e dos produtos obtidos por fracionamento, indicando a sua possível valorização/tratamento.	123
Figura 4.1: Central de biomassa para produção de energia com tecnologia de regeneração integrada	127
Figura 4.2: Processo de formação de hidrocarvão por carbonização hidrotérmica através de biomassa lenhocelulósica	129
Figura 4.3: Esquema da produção de bio-óleo através da liquefação hidrotérmica.....	131
Figura 4.4: Esquema da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica, utilizada neste trabalho	133
Figura 4.5 - Lamas de tratamento de fuel (SLOP) - LH7 (1) e biomassa de pinho (2), utilizadas como produtos de base na DS-CH.....	140
Figura 4.6: Produtos obtidos por DS-CH.....	142
Figura 4.7: Perfis cromatográficos dos extratos dos combustíveis utilizados no processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica: a) gasolina e gasóleo; b) destilados de bio-óleo de pirólise de lípidos (1 e 2).....	146
Figura 4.8: Distribuição do número de carbonos dos extratos dos combustíveis usados no processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica.....	146
Figura 4.9: Rendimentos da DS-CH de misturas biomassa com lama LH7 (10:1) na presença de diferentes líquidos combustíveis: a) gasolina, b) gasóleo, c) destilados de 2 bio-óleos da pirólise de lípidos e d) bio-óleo de pinho bruto + gasóleo (1:1)	147
Figura 4.10: Rendimentos da DS-CH de biomassa e misturas de biomassa com diferentes lamas oleosas (LH7, LH3, LH4) na presença de gasóleo.....	150
Figura 4.11: Rendimentos da DS-CH de diferentes lamas oleosas (LH7, LH3, LH4) na presença de gasóleo	151
Figura 4.12: Comparação do efeito da biomassa no processo de DS-CH de diferentes tipos de lama	153
Figura 4.13: Comparação do rendimento de produtos da DS-CH de: a) biomassa com gasóleo, b) biomassa com bio-óleo de pinho + gasóleo (1:1) e c) biomassa + lama LH7 (10:1) com bio-óleo de pinho + gasóleo (1:1)	154

Figura 4.14: Efeito da adição de lama LH7 na composição dos produtos gasosos da DS-CH de: a) misturas de biomassa e lama LH7 na presença de diferentes líquidos combustíveis; b) biomassa e misturas de biomassa e diferentes lamas de hidrocarbonetos (LH7, LH3 e LH4) na presença de gasóleo e c) biomassa de pinho, na presença de gasóleo e bio-óleo de pinho	156
Figura 4.15: Separação dos produtos líquidos por decantação	158
Figura 4.16: Perfil cromatográfico das fases aquosas obtidas na DS-CH de misturas de biomassa com lama LH7 na presença de: a) gasolina e b) gasóleo.	161
Figura 4.17: Perfil cromatográfico das fases aquosas obtidas na DS-CH de misturas de biomassa com lama LH7 na presença de: c) bio-líquido destilado a partir de bio-óleo obtido por pirólise de óleo alimentar usado e d) bio-óleo bruto obtido por pirólise de biomassa de pinho.	162
Figura 4.18: Perfis cromatográficos das fases aquosas obtidas nos ensaios de DS-CH das lamas e) LH3, f) LH4 e g) LH5 na presença de gasóleo	164
Figura 4.19: Perfis cromatográficos das fases aquosas obtidas nos ensaios de DS-CH obtidas a partir de biomassa na presença de h) bio-óleo de pinho+gasóleo (1:1) e i) gasóleo.....	165
Figura 4.20: Relação entre a variação da carência química de oxigénio (CQO) e o teor de fenólicos para todas as fases aquosas do processo	167
Figura 4.21: Perfil cromatográfico do padrão de hidrocarbonetos C7 a C30 com a respetiva identificação	170
Figura 4.22: Perfil de compostos presentes em a) gasolina e b) fase orgânica recolhida durante a DS-CH da mistura de lama LH7 e biomassa na presença de gasolina.	171
Figura 4.23: Perfil cromatográfico do gasóleo com indicação dos hidrocarbonetos e componentes do gasóleo mais significativos	172
Figura 4.24: Perfis de hidrocarbonetos, presentes nas fases orgânicas provenientes da DS-CH da lama LH7 com gasóleo: a) biomassa + LH7 (10:1) e b) lama LH7.	173
Figura 4.25: Perfis de hidrocarbonetos, presentes nas fases orgânicas provenientes da DS-CH da lama LH3 com gasóleo: a) biomassa + LH3 (10:1) e b) lama LH3	174
Figura 4.26: Perfis de hidrocarbonetos de a) destilado do bio-óleo de pirólise de lípidos e b) fase orgânica obtida por DS-CH da mistura de biomassa e lama LH7 na presença deste destilado	176
Figura 4.27: Perfis de hidrocarbonetos das fases orgânicas obtidas por DS-CH de: a) biomassa + lama LH7 + bio-óleo de pirólise de pinho + gasóleo; b) biomassa + bio-óleo de pirólise de pinho + gasóleo e c) bio-massa + gasóleo.....	177
Figura 4.28: Distribuição do número de carbonos da fase orgânica obtida na DS-CH de biomassa + LH7 (10:1) + Gasolina e comparação com a mesma distribuição na gasolina	179
Figura 4.29: Distribuição do número de carbonos da fase orgânica da DS-CH de biomassa + LH7 (10:1) + Gasóleo, e comparação com a mesma distribuição no gasóleo.	180
Figura 4.30: Distribuição do número de carbonos das fases orgânicas da DS-CH de biomassa + LH7 (10:1) na presença de destilados de bio-óleo da pirólise de óleo alimentar usado e comparação com a mesma distribuição nos 2 destilados utilizados nos ensaios.	180
Figura 4.31: Distribuição do número de carbonos das fases orgânica da DS-CH de biomassa + LH7 (10:1) com diferentes aditivos.....	181

Figura 4.32: Distribuição do número de carbonos das fases orgânica da DS-CH de biomassa simples e misturas de biomassa com diferentes lamas na presença de gasóleo.....	182
Figura 4.33: Distribuição do número de carbonos das fases orgânica da DS-CH de diferentes lamas de hidrocarbonetos na presença de gasóleo	183
Figura 4.34: Distribuição do número de carbonos das fases orgânica da DS-CH de biomassa simples ou biomassa suplementada com lama LH7 na presença de uma mistura de gasóleo e bio-óleo de pinho	183
Figura 4.35: Amostras de resíduo carbonoso obtido da DS-CH.....	184
Figura 4.36: Diagrama de van Krevelen correspondente aos produtos sólidos e semi-sólidos utilizados no processo de DS-CH e aos carvões obtidos (numa base tal e qual).....	191
Figura 4.37: Diagrama de van Krevelen com valores da DS-CH de biomassa e LH7 (símbolos a vermelho) em comparação com os da literatura (símbolos cinza) (Ahmad & Subawi, 2013; Galhano dos Santos, Bordado, & Mateus, 2016)	192
Figura 4.38: Balanço mássico e energético do processo de DS-CH biomassa com lama LH7 e diversos combustíveis coadjuvantes e biomassa com lama LH3 e LH4 e gasóleo	197
Figura 4.39: Balanço mássico e energético do processo de DS-CH para as diferentes lamas com gasóleo	197
Figura 4.40: Balanço mássico e energético do processo de DS-CH para a biomassa na presença de gasóleo e gasóleo com bio-óleo de pinho	198
Figura 5.1: Misturadora rotativa	201
Figura 5.2: Peletizadora	201
Figura 5.3: Matéria prima utilizada na produção de carvão e <i>pellets</i> respetivamente: 1 - Biomassa para produção de carvão; 2 - biomassa para produção de <i>pellets</i> e 3 - carvão de carbonização hidrotérmica.	202
Figura 5.4: Configuração da instalação experimental utilizada nos ensaios de combustão	203
Figura 5.5: Pormenor dos orifícios de passagem da peletizadora e respetiva engrenagem de rotação	204
Figura 5.6: Perfil termogravimétrico das matérias primas utilizadas na produção de <i>pellets</i> : Biomassa; Lama de hidrocarbonetos LH7 e Carvão obtido da DS-CH de 90%de biomassa e 10% de lama LH7 na presença de gasóleo.	214
Figura 5.7: <i>Pellets</i> produzidos: 1) 100% de biomassa ; 2) biomassa e carvão DS-CH (10:1)	214
Figura 5.8: Emissões médias de gases para condições de razão de excesso de ar de 1,6 e 1,9 , na combustão de <i>pellets</i> de biomassa e biomassa com aditivo de carvão de DS-CH	218
Figura 5.9: Composição mineral da matéria prima, em comparação com a composição mineral das cinzas resultantes da combustão dos <i>pellets</i>	220
Figura 5.10: Cinzas resultantes da combustão: 1) <i>Pellets</i> de biomassa; 2) <i>Pellets</i> de Biomassa com carvão de DS-CH.....	222

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Distribuição do consumo de energia primária por sector (TWh).....	12
Tabela 2.2: Total de Resíduos Produzidos na EU-28 e Portugal (expressos em 1000 t)	17
Tabela 2.3: Total de resíduos submetidos a operações de tratamento (expressos em 1000 t)	17
Tabela 2.4: Recuperação de resíduos perigosos em Portugal e na EU-28 em 2014 (em% do total) ..	18
Tabela 2.5: Resíduos totais, submetidos a operações de eliminação e valorização (em t)	18
Tabela 2.6: Fluxos específicos de resíduos recolhidos e valorizados	19
Tabela 2.7: Códigos LER de lamas e resíduos oleosos gerados por diversos sectores e atividades .	23
Tabela 2.8: Códigos LER de lamas e resíduos oleosos gerados por diversos sectores e atividades .	24
Tabela 2.9: Distribuição da produção de resíduos geradores de lamas oleosas, em Portugal e na Europa, no período de 2004 a 2010, em função das atividades que lhes dão origem.	26
Tabela 3.1: Análise imediata de lamas oleosas estudadas por diversos autores, apresentada em base seca.	51
Tabela 3.2: Composição elementar de lamas oleosas estudadas por diversos autores, apresentada numa base seca isenta de cinzas.....	51
Tabela 3.3: Exemplos de composição de lamas oleosas de outros autores	52
Tabela 3.4: Poder calorífico superior e inferior de lamas oleosas de várias origens (base seca).....	53
Tabela 3.5: Composição mineral de lamas de hidrocarbonetos determinadas por diferentes autores	54
Tabela 3.6: Rendimentos dos produtos obtidos através da extração com solventes e electrocoagulação de lamas oleosas.....	58
Tabela 3.7: Rendimentos dos produtos obtidos através da pirólise de lamas oleosas	59
Tabela 3.8: Rendimentos dos produtos obtidos através da liquefação hidrotérmica e gaseificação de lamas oleosas	60
Tabela 3.9: Códigos de identificação das lamas de hidrocarbonetos e indicação da sua origem e data de receção.	61
Tabela 3.10: Caracterização da lama oleosa utilizada neste trabalho	75
Tabela 3.11: Composição mineral da lama oleosa em base seca por análise em XRF em mg/kg.....	78
Tabela 3.12 : Rendimentos de destilação expressos em percentagem de massa (%m/m)	81
Tabela 3.13: Parâmetros de referência avaliados nas fases aquosas obtidas a partir das lamas.....	86
Tabela 3.14: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS em extratos das fases aquosas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas.	87
Tabela 3.15: Composição elementar, teor de fenólicos totais e poder calorífico das fases orgânicas recolhidas durante a destilação das lamas.	90
Tabela 3.16: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS nas fases orgânicas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas (picos de 1 a 21).....	92

Tabela 3.17: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS nas fases orgânicas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas (picos de 22 a 45).....	93
Tabela 3.18: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS nas fases orgânicas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas (picos de 46 a 69).....	94
Tabela 3.19: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS nas fases orgânicas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas (picos de 70 a 89).....	95
Tabela 3.20: Composição elementar e poder calorífico da emulsão, analisada em base seca.....	99
Tabela 3.21: Análise imediata adaptada, análise elementar e poder calorífico do resíduo sólido da destilação das lamas oleosas.....	101
Tabela 3.22: Composição mineral dos resíduos sólidos de destilação (ppm).....	102
Tabela 3.23: Composição da cinza de fornos de cerâmica por XRF expressa em percentagem de óxido (%).....	103
Tabela 3.24: Valores analisados no sobrenadante da coagulação da cinza com emulsão em proporção de 10g /100mL.....	106
Tabela 3.25: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS em extratos do sobrenadante obtido por fracionamento da emulsão água:óleo, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas.	109
Tabela 3.26: Composição química (% v/v) do precipitado obtido por coagulação e secagem da emulsão com cinza de forno de cerâmica.....	110
Tabela 3.27: Distribuição granulométrica dos subprodutos sólidos valorizado por inclusão em argamassas ou em cerâmicas.....	111
Tabela 3.28: Composição e dimensões dos provetes padrão e com incorporação de sólido de destilação das lamas LH3 e LH4.....	112
Tabela 3.29: Resultados dos ensaios de flexão e de compressão realizados com os provetes preparados com adição do sólido residual da destilação das lamas LH3 e LH4.....	113
Tabela 3.30: Composição material dos provetes de argila padrão e com adição de precipitado preparados com as dimensões de cubos com 4 cm de lado.....	115
Tabela 3.31: Dimensões dos materiais cerâmicos e suas características mecânicas em ensaios de compressão.....	116
Tabela 3.32: Comparação entre o PCI da lama seca e a energia necessária para a evaporação da água contida na massa correspondente a 1 kg.....	119
Tabela 3.33: Energia obtida na oxidação dos produtos resultantes da destilação de uma massa de lama buta equivalente a 1 kg de lama seca e energia necessária para a evaporação da água contida nessa mesma massa.	120
Tabela 4.1: Condições de ensaio da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica com lamas de hidrocarbonetos, biomassa e líquidos combustíveis.....	134

Tabela 4.2: Valores de gama de destilação, calor latente e calor específico dos combustíveis usados no processo DS-CH	138
Tabela 4.3: Caracterização das matérias-primas sólidas e semi-sólidas utilizadas nos ensaios de DS-CH e não caracterizadas anteriormente.	143
Tabela 4.4: Análise por XRF da matéria prima e sua comparação com os valores de referência para biomassa e resíduos para aterro, metais expressos em mg/kg, tq.	144
Tabela 4.5: Poder calorífico superior, calculado, dos gases obtidos por DS-CH	157
Tabela 4.6: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes (de 1 a 19), detetados por GC-MS em extratos das fases aquosas, obtidas nos ensaios de DS-CH	159
Tabela 4.7: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes (de 20 a 40), detetados por GC-MS em extratos das fases aquosas, obtidas nos ensaios de DS-CH	160
Tabela 4.8: Propriedades das fases aquosas obtidas nos ensaios de DS-CH das diferentes misturas.	166
Tabela 4.9: Propriedades das fases orgânicas obtidas nos ensaios de DS-CH das diferentes misturas.	168
Tabela 4.10: Composição e poder calorífico dos combustíveis sólidos obtidos por DS-CH de biomassa residual fortificada com lama LH7, na presença de diferentes líquidos combustíveis.	185
Tabela 4.11: Composição e poder calorífico dos combustíveis sólidos obtidos por DS-CH de lamas oleosas, das suas misturas com biomassa, e de biomassa simples, na presença de gasóleo.	186
Tabela 4.12: Composição e poder calorífico dos combustíveis sólidos obtidos por DS-CH de biomassa+gasóleo e gasóleo+bio-óleo de pinho (1:1) com biomassa e biomassa+LH7 (10:1)	188
Tabela 4.13: Composição mineral dos resíduos carbonosos obtidos da DS-CH de biomassa de pinho com LH7 na proporção de 10:1 (m/m) na presença de diferentes aditivos	189
Tabela 4.14: Composição mineral dos resíduos carbonosos obtidos da DS-CH de lama e biomassa com lama na presença de gasóleo.....	190
Tabela 4.15: Composição mineral dos resíduos carbonosos obtidos da DS-CH de biomassa e biomassa com lama na presença de gasóleo e bio-óleo de pinho	190
Tabela 4.16: Energia obtida através do processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica de um kg de matéria sólida ou semi-sólida, e dos respetivos produtos produzidos	193
Tabela 4.17: Valores de recuperação de energia total e por produto obtido da DS-CH	194
Tabela 4.18: Gastos de energia para a obtenção de gás, fase orgânica e carvão, através da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica dos diversos ensaios realizados.	195
Tabela 4.19: Eficiência energética do processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica	196
Tabela 5.1: Caraterísticas das matérias primas utilizadas para o processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH).....	212

Tabela 5.2: Caracterização dos <i>pellets</i> produzidos a partir de biomassa residual e de biomassa enriquecida com carvão obtido da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica de biomassa +LH7+ gásóleo	215
Tabela 5.3: Concentração de poluentes e caudais mássicos.....	217
Tabela 5.4: Composição mineral das cinzas resultante da combustão dos <i>pellets</i> (>1%).....	219
Tabela 5.5: Composição mineral das cinzas resultantes da combustão dos <i>pellets</i> (<1%)	219
Tabela 5.6: Índices com base na composição química das cinzas resultantes da combustão e a tendência para a formação de escórias e incrustações	221
Tabela 5.7: Valores de eficiência da combustão dos <i>pellets</i> de biomassa e de biomassa com carvão de DS-CH BLH7, para diferentes razões de excesso de ar	222

Siglas e Abreviaturas

A	Absorvância
AEP	Anuário Estatístico de Portugal
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASH	teor de cinzas (do acrónimo inglês <i>ash content</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BS	<i>British Standards</i>
bs	base seca (equivalente a <i>dry base</i> em inglês)
bssc	base seca sem cinza (equivalente a <i>dry ash free</i> em inglês)
CDR	Combustíveis Derivados de Resíduos
CE	Conselho Europeu
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i> (Comité Europeu de Normalização)
CHX	Ciclohexano
CNUAD	Conferência das Nações Unidas sobre Ambiente e Desenvolvimento
CQO	Carência Química de Oxigénio
CVR	Centro para a Valorização de Resíduos
DCM	Diclorometano
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
ϵ	Coeficiente de absorvidade molar
EA	<i>Ethyl Acetate</i> (Acetato de Etilo)
EBB	<i>European Biodiesel Board</i>
EIA	<i>U.S. Energy Information Administration</i>
EN	<i>European Normalization</i> (Normas Comunitárias)
ENDS	Estratégia Nacional de Desenvolvimento Sustentável
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EU/UE	<i>European Union</i> / União Europeia
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>

FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologias
FER	Fontes de Energia Renováveis
Fi	Índice de incrustação (do acrónimo inglês <i>fouling index</i>)
FOG	<i>Fat, Oils and Grease</i>
GEE	Gases de Efeito de Estufa
IEO	<i>International Energy Outlook</i>
INE	Instituto Nacional de Estatística
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LER	Lista Europeia de Resíduos
LH	Lamas de Hidrocarbonetos
LPGC	<i>Light Petroleum Gas Condensate</i> (Gás de Petróleo Liquefeito Condensado)
M	teor de humidade (do acrónimo inglês <i>moisture</i>)
MEK	<i>Methyl Ethyl Ketone</i> (Metilecetona)
NVH	teor de hidrocarbonetos não voláteis (do acrónimo inglês <i>non volatile hydro-</i> <i>carbons</i>)
OLP	<i>Organic Liquid Product</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PAC	<i>Polycyclic Aromatic Compounds</i> (Compostos Aromáticos Policíclicos)
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)
PCB	<i>Polychlorinated Biphenyl</i> (Bifenilos Policlorados)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PEN	Plano Energético Nacional
PER	Portal das Energias Renováveis
PERSU	Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos
PESGRI	Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais
PHC	<i>Petroleum Hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos de Petróleo)
PNAC	Programa Nacional para as Alterações Climáticas

PNAEE	Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética
PNAER	Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis
PNAPRI	Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais
PNGR	Plano Nacional de Gestão de Resíduos
R _{b/a}	Razão base ácido
RAP	Responsabilidade Alargada do Produtor
REN	Rede Elétrica Nacional
RE	Recuperação Energética
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
RU	Resíduos Urbanos
SC	teor de sólidos (do acrónimo inglês <i>solid content</i>)
S _i	Índice de escória (do acrónimo inglês <i>slagging index</i>)
tq	base tal qual ou como recebida (equivalente a <i>as received</i> em inglês)
UN	United Nations
UNCTAD	<i>United Nations Conference on Trade and Development</i>
UNECE	<i>United Nations Economic Commission for Europe</i>
UNFCCC	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>
UNL	Universidade Nova de Lisboa
VH	teor de Hidrocarbonetos Voláteis (do acrónimo inglês <i>volatile hydrocarbons</i>)
V _m	Volume molar
WHO	<i>World Health Organization</i>
WTE	<i>Waste To Energy</i>

Unidades

Btu	<i>British Thermal Unit</i>
Mt	MegaTonelada
tep	Tonelada equivalente de Petróleo
tpa	Tonelada por ano

1.1 Fundamentação

“Na natureza nada se cria, nada se perde tudo se transforma” (Lavoisier, 1789). Toda a atividade humana implica a utilização e transformação de matéria, em produtos e materiais que têm um determinado tempo de vida no final do qual se convertem em resíduos. Esta última transformação dos produtos que utilizamos origina materiais aos quais já não associamos uma utilidade prática (os resíduos) mas que têm que ser devidamente acondicionados, armazenados ou reciclados de forma a reduzir o seu impacto ambiental. Como a produção de resíduos é uma consequência da maior parte das atividades humanas, tem crescido proporcionalmente ao aumento da população mundial e atinge hoje dimensões difíceis de gerir adequadamente e que podem pôr em causa a continuidade de algumas espécies e em última análise até da espécie humana.

Enquanto alguns resíduos são biodegradáveis e se podem dispersar no meio ambiente outros apresentam elevada ecotoxicidade e elevada persistência constituindo um problema ambiental relevante (Wei et al., 2017). A toxicidade destes resíduos prejudica gravemente o ambiente, através da acumulação de resíduos perigosos em solos, águas e ar ambiente, e traduzindo-se em desequilíbrios dos ciclos geoquímicos naturais e contaminação da biosfera. É urgente reverter esta situação mas como a redução dos resíduos produzidos não é de resolução imediata, torna-se necessário estudar o tratamento de resíduos de forma a encontrar formas de processamento mais eficazes, e que minimizem os efeitos nocivos que possam ocorrer (Decreto-Lei n.º 153/2003, 2003).

A sociedade e comunidade científica têm tido um papel fundamental, quer na elaboração de legislação que regulamenta a gestão de resíduos quer na busca de soluções técnica e economicamente sustentáveis que contribuam para a solução ideal de tratamento de resíduos com emissões próximas de zero (A. Silva, Rosano, Stocker, & Gorissen, 2017).

1.2 Gestão de resíduos e sustentabilidade ambiental

O conceito de sustentabilidade refere-se à utilização regrada dos recursos e preservação do meio ambiente de forma a garantir as necessidades das gerações vindouras.

A promoção da sustentabilidade é um conceito que está integrado nas políticas energéticas e de gestão de resíduos da maior parte dos países desenvolvidos e em vias de desenvolvimento, mas a sua implementação tem custos e implicações políticas e sociais e por isso a Organização das Nações Unidas (ONU) tem estado atenta e realiza frequentemente cimeiras que contribuem com guias para o desenvolvimento sustentável (<https://www.unric.org/pt/desenvolvimento-sustentavel> acedido a julho 2018).

O documento Guia para o Desenvolvimento Sustentável (UNRIC, 2016) foi elaborado de acordo com a resolução tomada na cimeira de 25 de setembro de 2015, “Transformar o nosso mundo: Agenda 2030 de Desenvolvimento Sustentável”. Neste documento são definidos 17 objetivos desdobrados em 169 metas para a sustentabilidade.

Através destas medidas ambiciosas, pretende-se que os governos de cada país, com base nas abordagens que constituem os pilares essenciais do desenvolvimento sustentável (económico, social e ambiental), possam garantir melhores condições de vida para os seus cidadãos, promovam a paz, a justiça e a eficácia das suas instituições.

O progresso destas medidas será acompanhado através de relatórios e obrigará a parcerias e solidariedade social, principalmente para com os países mais carenciados (UNRIC, 2016).

Este preâmbulo pretende alertar para a importância da preservação do ambiente e dos custos que esta envolve. Parte significativa destes custos são consumidos em I&D no desenvolvimento de novas tecnologias para a valorização de resíduos.

Este balanço económico/ambiental não deve ser apenas visto de uma forma imediatista e setorial, mas de uma forma mais vasta, mais integrada, e a longo prazo.

Cito uma frase que reflete estas preocupações e considerações e que sumariza os conceitos que foram a base de conceção deste trabalho:

“Muitos têm frequentemente considerado a terra uma fonte inesgotável de alimentos, água e recursos naturais, mas continuam imprudentemente a poluir a atmosfera, as águas e o solo. Porém – como uma pessoa sábia uma vez disse – os seres humanos não podem viver sem os recursos da terra, enquanto a terra pode passar muito bem sem os humanos. Ajudando a livrar o mundo de produtos químicos perigosos é, por isso, um passo fundamental para preservar o ambiente e seus ecossistemas” (adaptado de Arora, 2015).

1.3 Motivação

Diversos resíduos complexos, que contêm quantidade significativas de hidrocarbonetos ou de lípidos são produzidos em grandes quantidades como resultado de diversas atividades industriais e agroindustriais. Uma fração, por vezes maioritária desses resíduos é recuperada para reutilização ou valorização através de processos de reciclagem baseados em operações de centrifugação, adsorção,

filtração e destilação. No entanto todos os processos de tratamento de óleos ou lamas oleosas sejam alimentares ou industriais, originam por sua vez resíduos que são geralmente depositados em aterros ou coíncinerados, não sendo estas as soluções ambientalmente mais favoráveis (Hsu & Liu, 2011; Lombardi, Mendecka, & Carnevale, 2017; Wallace, Gibbons, O'Dwyer, & Curran, 2017). Estas opções têm várias desvantagens tais como a libertação de compostos tóxicos para o meio ambiente, e o não aproveitamento de alguns componentes que poderiam ainda ser valorizados.

Todos os óleos alimentares e industriais usados são canalizados para empresas especializadas que integram um conjunto de locais devidamente certificados e legislados; o seu tratamento e uso é também controlado, tendo um enquadramento legal que não permite a sua total utilização para valorização fora do seu ciclo habitual (Decreto-Lei n.º 153/2003, 2003; Decreto-Lei n.º 267/2009, 2009; Decreto-Lei n.º 73/2011, 2011).

Por outro lado, as atividades dos sectores químicos e petroquímicos, nomeadamente durante as operações de limpeza, geram resíduos com características semelhantes a lamas oleosas, muito ricas em hidrocarbonetos, cujo destino final é também a deposição em aterro, ou a coíncineração, soluções indesejáveis a nível ambiental dado o elevado conteúdo destes resíduos em hidrocarbonetos voláteis e não voláteis, hidrocarbonetos aromáticos, água e diversos componentes minerais, (Elektorowicz & Habibi, 2005). As empresas dedicadas ao tratamento destes resíduos, depositam em aterro uma quantidade significativa de resíduos perigosos prejudiciais ao ambiente. A gestão de resíduos perigosos é por isso importante no sentido de contribuir para uma redução de aterros e para uma valorização que conduza a uma maior sustentabilidade ambiental (Yilmaz, Kara, & Yetis, 2016).

No entanto, a complexidade destes resíduos ricos em hidrocarbonetos ou lípidos, e por vezes a sua contaminação com compostos tóxicos, torna difícil encontrar alternativas eficientes para a sua valorização.

Alguns óleos industriais usados em transformadores, condensadores e disjuntores de média tensão, contêm ainda quantidades reduzidas de bifenilos policlorados (PCBs), que pela sua elevada toxicidade, estabilidade e persistência ambiental conferem grande perigosidade a estes óleos residuais bem como aos resíduos da sua reciclagem (Keon et al., 2007).

Assim neste trabalho pretendeu-se estudar o desenvolvimento de metodologias de valorização de resíduos ricos em hidrocarbonetos ou lípidos que pudessem constituir uma alternativa à sua coíncineração ou deposição em aterro.

1.4 Objetivos e Organização da tese

O objetivo deste trabalho foi explorar técnicas de valorização de lamas ricas em hidrocarbonetos, nomeadamente o seu fracionamento com vista à obtenção de frações homogêneas e o desenvolvimento de processos de valorização ou remediação adequados a cada uma dessas frações.

Pretenderam-se desenvolver soluções integradas que permitissem recuperar e valorizar a maior parte dos componentes das lamas, em aplicações materiais ou energéticas, limitando a fração que ainda teria que ser remediada ou depositada em aterro.

Os processos estudados adequam-se ao fracionamento de misturas heterogéneas contendo lípidos ou hidrocarbonetos, água e sólidos inorgânicos cuja heterogeneidade e propriedades físico-químicas dificultam a sua valorização direta por combustão ou co-combustão.

Uma vez fracionadas as misturas iniciais obtiveram-se produtos gasosos, líquidos e sólidos cuja valorização energética foi abordada através da sua caracterização química e energética bem como através da realização de ensaios de combustão dos produtos sólidos orgânicos e de ensaios de incorporação em cerâmicas ou argamassas dos produtos sólidos inorgânicos.

O principal resíduo selecionado como objeto de estudo foi lamas oleosas ou lamas de hidrocarbonetos, provenientes do processo de reciclagem de óleos e emulsões produzidas durante as atividades de limpeza e manutenção de todos os equipamentos relacionados com a produção e distribuição de combustíveis derivados do petróleo. No entanto o trabalho desenvolvido incluiu também o fracionamento e valorização de outros tipos de resíduos ou biomateriais, nomeadamente, resíduos de lípidos, resíduos lenhocelulósicos e bio-óleo de pirólise.

As lamas de hidrocarbonetos utilizadas neste trabalho foram obtidas através de uma empresa de Azeitão, certificada para a gestão e tratamento de resíduos não urbanos. Esta empresa recolhe resíduos de hidrocarbonetos de diversas origens e com características diferentes, dirigindo-os para as unidades de tratamento consoante as suas especificidades.

Os resíduos ricos em lípidos foram fornecidos pela empresa ECOMOVIMENTO, Lda. e correspondem a lamas provenientes dos pré-tratamentos físico-químicos de óleos alimentares usados.

Finalmente, a biomassa residual de pinho utilizada no trabalho foi fornecida pela empresa CMC Biomassa Lda. e corresponde a uma mistura de materiais incluindo casca de pinheiro e materiais de madeira de pinho em fim de vida, tendo sido entregue na forma triturada.

A tese está organizada em seis capítulos incluindo este primeiro capítulo:

- **Capítulo 1 – Objetivos e motivação** – identificação do problema em estudo e definição dos objetivos a atingir e da abordagem delineada para o fazer.
- **Capítulo 2 – Enquadramento** – apresentação de questões relevantes na área de resíduos, de políticas energéticas e das suas implicações no meio ambiente; estatísticas da produção de resíduos e técnicas utilizadas na sua gestão, reciclagem ou valorização; origem das lamas de hidrocarbonetos, fluxos deste tipo de resíduos e tipos de tratamento a que são sujeitas, em Portugal e na Europa.

Faz-se também uma abordagem sobre os processos de valorização e tratamento das lamas e finalmente uma pequena introdução ao processo usado neste trabalho.

- **Capítulo 3 – Fracionamento de lamas ricas em hidrocarbonetos por destilação** - Estudo do fracionamento de lamas oleosas por destilação, isolamento e caracterização de cada fração homogénea com vista à sua valorização ou remediação; ensaios de estabilização das frações sólidas inorgânicas. Os resultados deste capítulo foram disseminados através das seguintes publicações:

- ✓ A. P. Oliveira, M. Gonçalves, M. C. Vilarinho & B. Mendes, “Fractionation of oily sludge for valorisation or remediation of homogeneous fractions.”; International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering Rome (Italy), Edited by: ScienceKNOW Conferences C.B. July 2016, pp 434,435 (ISBN: 978-84-944311-6-6)

- ✓ A. P. Oliveira, M. Gonçalves, C. Nobre, B. Mendes, M. C. Vilarinho & F. Castro “Fractionation of oily sludges produced in the treatment of hydrocarbon wastes”; WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities, Publisher: CRC Press, Taylor & Francis Group, Editors: Vilarinho C, Castro F, Russo M, pp.189-195 (ISBN 978-1-138-02882-1)

- ✓ A. P. Oliveira, M. Gonçalves, P.Lemos, R.Pontes, M. C. Vilarinho, F. Castro & B. Mendes, “Fractionation and characterization of sludge produced on the recycling of fossil fuels and mineral oils”; International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, At Barcelona, Volume: International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, 142 pp (ISBN: 978-989-95089-4-1)

- **Capítulo 4 – Destilação simultânea e carbonização hidrotérmica de misturas de biomassas** – Estudo do fracionamento de misturas de lamas de hidrocarbonetos, biomassa lenhocelulósica e líquidos orgânicos destiláveis, por destilação e recolha das frações destiláveis e não destiláveis; caracterização dos produtos obtidos com vista à sua valorização energética ou remediação. Os resultados deste capítulo foram disseminados através da seguinte publicação:

- ✓ A. P. Oliveira, M. Gonçalves, Luís Durão & M. C. Vilarinho, “Hydrothermal torrefaction of mixtures of biomass and hydrocarbon-rich sludge in the presence of fossil fuels”; © Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2019, J. Machado et al. (Eds.): HELIX 2018, LNEE 505, pp. 1–7, 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91334-6_96, (aceite para publicação)

- **Capítulo 5 - Testes de incorporação dos produtos sólidos orgânicos em pellets de biomassa** - Avaliação do efeito desta incorporação na eficiência da combustão e nas emissões sólidas

e gasosas que lhe estão associadas. Os resultados deste capítulo foram disseminados através da seguinte publicação:

- ✓ A.P. Oliveira, M. Gonçalves, A.N. Mancino, L. Durão, C. Vilarinho, J.C. Teixeira, “Combustion of biomass pellets fortified with waste derived chars”; WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities, 4th International Conference, September 2017
- **Capítulo 6 - Conclusões e perspectivas futuras** - Neste capítulo são elaboradas as conclusões finais do trabalho realizado, são destacados os principais contributos do trabalho realizado para o estado-da-arte e são apresentadas as perspectivas de trabalhos futuros.

2.1 Conceitos gerais

Os resíduos e a sua gestão são um problema crescente da sociedade atual, com consequências relevantes ao nível ambiental, social e económico.

O decreto-lei nº 239/97 de 9 de setembro, estabelece regras de gestão de resíduos, quer em relação ao fluxo de resíduos como também à sua valorização, eliminação e tratamento, de forma a minimizar efeitos prejudiciais para a saúde e ambiente. Este decreto define também claramente a terminologia a utilizar na classificação de resíduos, de acordo com a sua origem, características e perigosidade. Assim, define as seguintes designações de relevo para este documento:

1. Resíduos são quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou obrigação de se desfazer, nomeadamente os previstos em portaria dos Ministros da Economia, da Saúde, da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas e do Ambiente, em conformidade com o Catálogo Europeu de Resíduos, aprovado por decisão da Comissão Europeia;
2. Resíduos perigosos são os resíduos que apresentem características de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os definidos em portaria dos Ministros da Economia, da Saúde, da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas e do Ambiente, em conformidade com a Lista de Resíduos Perigosos, aprovada por decisão do Conselho da União Europeia;
3. Resíduos industriais são os resíduos gerados em atividades industriais, bem como os que resultem das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água;
4. Outros tipos de resíduos são os resíduos não considerados como industriais, urbanos ou hospitalares; (alínea a), b) c) e f) artigo 3º (Decreto-Lei n.º 239/97, 1997)).

Por outro lado, em 2006, o decreto-lei n.º 178 veio revogar o anterior, introduzindo algumas alterações importantes, nomeadamente no que diz respeito ao conceito de Resíduos, tornando-o bastante mais amplo:

Resíduo é qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos ou ainda: Resíduos de produção ou de consumo não especificados nos termos das subalíneas seguintes; Produtos que não obedeçam às normas aplicáveis; Produtos fora de validade; Matérias acidentalmente

derramadas, perdidas ou que sofreram qualquer outro acidente, incluindo quaisquer matérias ou equipamentos contaminados na sequência do incidente em causa; Matérias contaminadas ou sujas na sequência de atividades deliberadas, tais como, entre outros, resíduos de operações de limpeza, materiais de embalagem ou recipientes; Elementos inutilizáveis, tais como baterias e catalisadores esgotados; Substâncias que se tornaram impróprias para utilização, tais como ácidos contaminados, solventes contaminados ou sais de têmpera esgotados; Resíduos de processos industriais, tais como escórias ou resíduos de destilação; Resíduos de processos antipoluição, tais como lamas de lavagem de gás, poeiras de filtros de ar ou filtros usados; Resíduos de maquinaria ou acabamento, tais como aparas de torneamento e fresagem; Resíduos de extração e preparação de matérias-primas, tais como resíduos de exploração mineira ou petrolífera; Matérias contaminadas, tais como óleos contaminados com bifenilos policlorados (PCB); Qualquer matéria, substância ou produto cuja utilização seja legalmente proibida; Produtos que não tenham ou tenham deixado de ter utilidade para o detentor, tais como materiais agrícolas, domésticos, de escritório, de lojas ou de oficinas; Matérias, substâncias ou produtos contaminados provenientes de atividades de recuperação de terrenos; Qualquer substância, matéria ou produto não abrangido pelas subalíneas anteriores; (alínea u) do artigo 3º (Decreto-Lei n.º 178/2006, 2006)).

A classificação de resíduos, encontra-se sujeita a normas europeias de forma a clarificar a sua origem e a especificidade, separando os resíduos por capítulos e subcapítulos podendo assim ser devidamente encaminhados para as entidades gestoras respetivas. Esta classificação encontra-se detalhada na Lista Europeia de Resíduos (LER), através da decisão da comissão europeia de 18 de dezembro de 2014, 2014/955/EU.

O código LER é composto por seis dígitos, em que os dois primeiros correspondem ao número do capítulo e os quatro dígitos seguintes para os subcapítulos. Assim para a sua classificação é necessário saber a sua origem, que definirá o capítulo correspondente e seguidamente a sua natureza. Caso não seja encontrado nenhum código que se possa aplicar ao resíduo especificamente, estabelece-se que seja codificado em conformidade com o capítulo 16 - Resíduos não especificados em outros capítulos, ou ainda com o código 99 se não houver qualquer outra hipótese de enquadramento (Decisão da Comissão Europeia (2014/955/UE), 2014; Portaria n.º 209/2004, 2004).

2.2 Gestão de resíduos

A quantidade de resíduos produzidos na Europa é de cerca de 3 mil milhões de toneladas, 100 milhões de toneladas das quais são perigosas e depositadas fora da União Europeia, anualmente. Este valor equivale a cerca de 6 toneladas de resíduos sólidos gerados por cada cidadão europeu. A gestão de resíduos tornou-se cada vez mais sofisticada, não só no transporte e instalações de recolha seletiva, como também através de normas de deposição em aterro e incineração mais rigorosas (Commission & Environment, 2012).

Quanto maior a diversidade e complexidade de resíduos, tanto mais desafiador é para a gestão de resíduos atingir as metas de proteção das pessoas e do meio ambiente, e garantir a conservação dos recursos naturais. A incineração de resíduos, e outras formas da sua valorização energética (WtE – *Waste To Energy*) veio contribuir significativamente para o alcance das metas de gestão de resíduos, no que diz respeito à redução da sua deposição em aterro (Brunner & Rechberger, 2014).

A colocação de resíduos perigosos em aterro é fortemente desaconselhada não só pelo seu impacto ambiental como pelo facto de esta solução ser a menos sustentável pois tem custos associados e não envolve qualquer valorização energética ou material destes resíduos. Assim, a colocação em aterro é encarada apenas como a solução de recurso quando o nível e tipo de contaminação destes resíduos, as suas propriedades físico-químicas e o seu poder calorífico tornam impraticável qualquer opção de valorização.

O Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 de junho transpõe a Diretiva n.º 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de novembro, relativa aos resíduos, destaca como um dos pilares da Política Europeia e Nacional de Resíduos “a promoção do pleno aproveitamento do novo mercado organizado de resíduos como forma de consolidar a valorização dos resíduos, com vantagens para os agentes económicos, bem como estimular o aproveitamento de resíduos específicos com elevado potencial de valorização”.

O Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro (que transpõe a Diretiva n.º 2006/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril, e a Diretiva n.º 91/689/CEE, do Conselho, de 12 de Dezembro) estabelece o Regime Geral da Gestão de Resíduos (RGGR) o qual determina “que os planos de gestão de resíduos devem incluir uma análise da situação atual da gestão de resíduos na área geográfica em questão e as medidas a adotar para melhorar de modo ambientalmente correto a preparação para a reutilização, a reciclagem, as outras formas de valorização e eliminação de resíduos”.

Os resíduos são o resultado da ineficiência de diversos processos fundamentais e disseminados nas sociedades modernas e numa perspetiva de sustentabilidade correspondem a recursos mal alocados (Zaman & Lehmann, 2013).

Um exemplo abrangente é o tratamento dos resíduos urbanos que constitui uma das maiores preocupações dos municípios, não só em Portugal como nos restantes países desenvolvidos.

A gestão e valorização de resíduos tem sido alvo de diversos estudos em todos os países desenvolvidos e em vias de desenvolvimento, tendo como objetivo a redução e total valorização dos mesmos.

O conceito da gestão de resíduos com a meta de 'zero resíduos' surgiu como uma forma inovadora de abordar os problemas de resíduos. Trata-se de um conceito que defende uma visão integral e um entendimento geral da gestão de resíduos, que os encara como recursos produzidos numa fase intermédia dos processos de consumo de diversos bens materiais ou da gestão de efluentes urbanos,

agrícolas ou industriais. Os indicadores disponíveis atualmente não estão ainda suficientemente integrados e identificados como indicadores-chave para a avaliação dos sistemas de gestão de resíduos (Zaman, 2014).

Existem vários casos de estudo em cidades como, por exemplo, Adelaide (Austrália), São Francisco (Estados Unidos da América) e Estocolmo (Suécia).

A Figura 2.1 (adaptada de (Zaman & Lehmann, 2013)) mostra-nos o fluxo de material numa cidade “zero resíduos” que deve ser circular e cujos recursos devem ser usados de forma eficiente. O desempenho dos sistemas de gestão de resíduos determinam o desempenho da cidade em estudo no que se refere a atingir a meta de resíduos zero (Zaman & Lehmann, 2013).



Figura 2.1: Fluxo de Material numa cidade "Zero Resíduos"
(adaptada de Zaman & Lehmann, 2013)

O índice de desperdício zero analisa a quantidade de matérias-primas, energia, água e emissões de gases com efeito de estufa que são substituídos pelos recursos recuperados a partir do fluxo de resíduos. Os índices de desperdício zero calculados para Adelaide, São Francisco e Estocolmo foram de 0,23; 0,51 e 0,17, respetivamente, ou seja, cerca de 23%; 51% e 17% dos recursos foram recuperados e substituíram matérias-primas, energia ou água (Zaman & Lehmann, 2013).

As cidades que têm vindo a desenvolver e a incentivar a população a cumprir a meta dos resíduos zero, amplificaram o princípio dos 3Rs (Reduzir, Reutilizar, Reciclar) para o conceito dos 5Rs: Recusar, Reduzir, Reutilizar, Reciclar e Recuperar. O termo Recusar é utilizado no sentido de deixar de comprar mais do que é necessário, ou seja, usar apenas os recursos essenciais e o termo Recuperar refere-se à valorização energética quando o material (correspondente aos termos reutilizar e reciclar) não é possível (Figura 2.2).



Figura 2.2: Política dos 5Rs

(adaptada de <http://www.zerowastecowichan.ca/> em 25 de outubro de 2016)

Ao longo deste trabalho serão apresentadas abordagens que visam a conversão de diversos tipos de resíduos em materiais que possam ser utilizados na indústria ou ter um tratamento apropriado valorizados como matérias-primas ou combustíveis de forma a reduzir a sua deposição em aterro, contribuindo assim para uma política ambiental cada vez mais sustentável e coerente com os conceitos acima expostos.

A valorização energética de resíduos tem um papel preponderante no cumprimento de metas propostas pela Comissão Europeia para o desenvolvimento de uma economia circular que visa preservar recursos e reduzir emissões de resíduos e Gases de Efeito de Estufa (GEE) (Fernández-González, Grindlay, Serrano-Bernardo, Rodríguez-Rojas, & Zamorano, 2017).

2.3 Política energética e de valorização de resíduos

O aumento da população é inevitável, pois apesar de em alguns países desenvolvidos se registar um decréscimo do índice de natalidade, este é compensado pelas taxas de natalidade noutras regiões do globo (United Nations, 2015). A ONU prevê, já com base em diversos fatores socioeconómicos que em 2030 existam mais de oito mil milhões de habitantes e em 2100 mais de onze mil milhões (Melorose, Perroy, & Careas, 2015).

A procura de energia no mundo encontra-se também a aumentar, e as quantidades de petróleo, carvão e gás natural necessárias para satisfazer essas necessidades podem não estar disponíveis num futuro próximo.

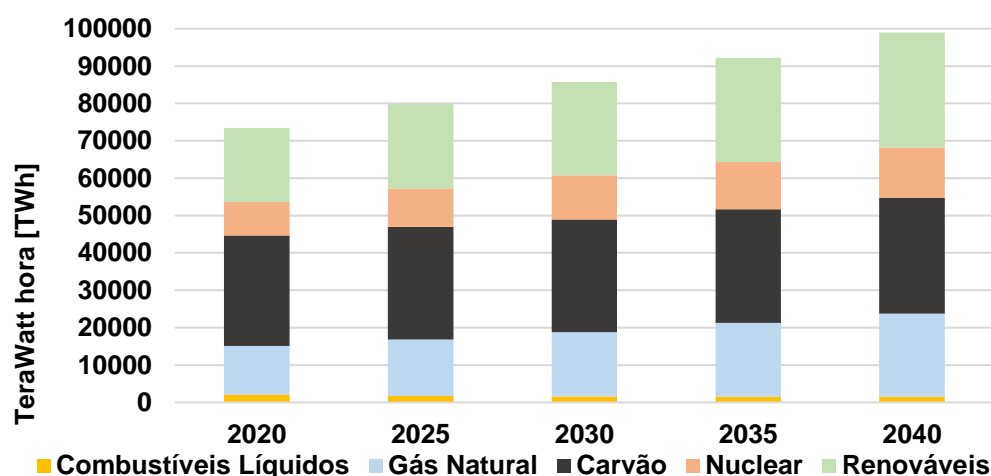
As previsões da Agência Internacional de Energia (AIE ou IEA – *International Energy Agency*) apontam para que o consumo total de energia primária seja de aproximadamente 207 379 TWh, em 2020, e de cerca de 271 041 TWh em 2040. A distribuição do consumo da energia primária por sector e na sua totalidade pode resumir-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Distribuição do consumo de energia primária por sector (TWh)(adaptada da Tabela F1 de http://www.eia.gov/forecasts/ieo/ieo_tables.cfm acedido em outubro 2016).

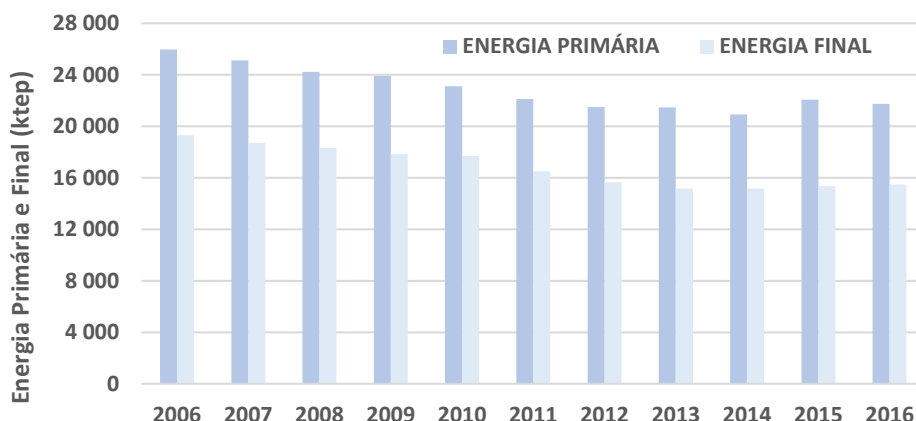
Sector \ Ano	2020	2025	2030	2035	2040
Residencial	17 898,8	19 174,8	20 455,3	21 718,3	22 941,2
Comercial	10 108,8	10 901,2	11 716,6	12 507,3	13 242,8
Industrial	72 030,5	76 938,0	81 461,6	86 139,9	90 557,0
Transportes	33 920,7	36 014,9	38 556,9	41 673,0	45 365,0
Eletricidade	73 420,6	79 878,1	85 761,9	92 202,8	98 935,3

A distribuição previsível da produção de energia elétrica por fonte energética pode ser observada através do gráfico da Figura 2.3.

Relativamente ao consumo e produção de energia elétrica, as previsões apontam para um aumento, embora não constante ao longo dos anos, de cerca de 1,7 pontos percentuais. Em Portugal são conhecidos os dados até 2016 e não acompanham as projeções mundiais. No entanto é de prever que haja aumento de consumo de energia primária e em particular de energia elétrica.

**Figura 2.3: Distribuição da produção de energia elétrica**(adaptada da Tabela F1 de http://www.eia.gov/forecasts/ieo/ieo_tables.cfm acedido em outubro de 2016).

De acordo com os dados da Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG) a evolução do consumo da energia primária e final estão espelhadas no gráfico da Figura 2.4 e revelam que apesar de ter havido um decréscimo entre 2006 e 2012 essa tendência pode estar a inverter-se, observando-se um aumento de 4,9% no consumo de energia primária em 2015 face a 2014, devido ao aumento do consumo de carvão e de gás natural, e um aumento de 1,2% no consumo de energia final em 2015 relativamente a 2014, devido ao aumento do consumo de combustíveis rodoviários, gás natural e eletricidade. Já em 2016 houve um decréscimo de consumo de energia primária devido à redução do uso de carvão nas centrais termoelétricas por substituição de centrais de energia renováveis (DGEG, 2017).



	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
ENERGIA PRIMÁRIA	-3,3	-3,6	-1,3	-3,4	-4,3	-2,8	-0,1	-2,5	5,4	-1,5
ENERGIA FINAL	-3,0	-2,1	-2,6	-0,7	-6,8	-5,2	-3,0	0,0	1,2	0,8

Figura 2.4: Evolução do consumo de Energia Primária e Final em Portugal

(adaptada da pág.6 do Balanço Sintético 2016 da DGEG)

Relativamente à distribuição da produção e consumo de energia elétrica em Portugal, por fonte de energia primária, o relatório técnico da REN (Redes Energéticas Nacionais), Dados Técnicos 2016, mostra-nos a sua evolução entre 2006 e 2016, como podemos observar na Figura 2.5.

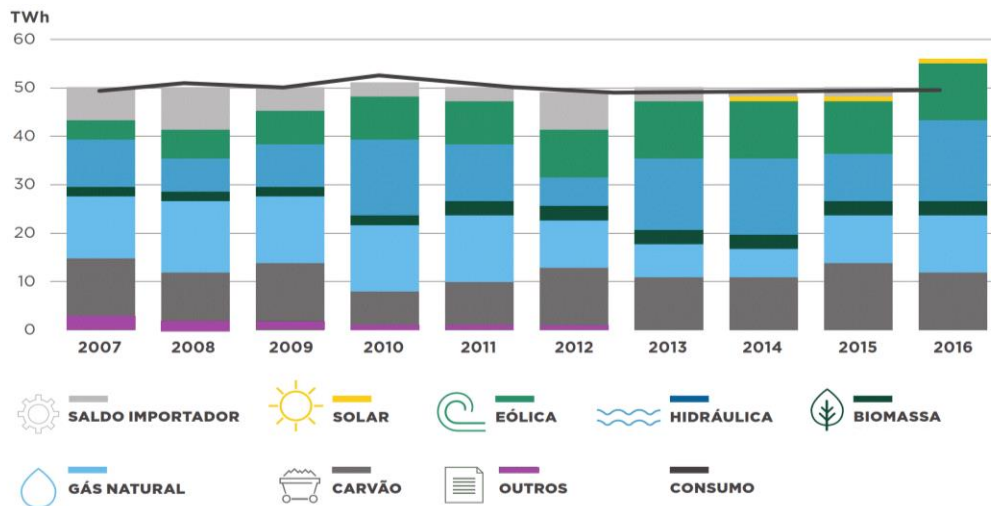


Figura 2.5: Distribuição da satisfação do consumo de energia elétrica nacional por fonte primária

(adaptada da pág.10 dos Dados Técnicos 2016 da REN)

Podemos daqui concluir que o consumo de energia elétrica em Portugal está cada vez menos dependente de fontes fósseis, tendo já ultrapassado em 2015 as metas propostas para Portugal em 2020, uma vez que a produção renovável abasteceu 57% do consumo de energia (REN, 2017).

O Plano Energético Nacional (PEN), visa prosseguir uma política energética que promova o aumento da produção elétrica através das energias renováveis e a melhoria global da eficiência

energética dos edifícios, bem como uma redução de consumo de combustíveis fósseis nos transportes, contribuindo desta forma para uma melhor sustentabilidade ambiental e redução dos GEE. Estas medidas vão ao encontro das orientações do Parlamento Europeu (Directiva 2009/28/CE, 2009).

No plano da utilização de energia proveniente de fontes endógenas renováveis e para implementar um modelo energético baseado na racionalidade económica e na sustentabilidade, as metas europeias foram transpostas para dois documentos principais que são o Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética (PNAEE) e o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER) (Resolução do Conselho de Ministros n.º 20/2013, 2013).

Em Portugal, o interesse pelo estudo, desenvolvimento e investigação de técnicas de valorização de resíduos, foi intensificado não só pelo facto de fazermos parte dos países que assinaram o Protocolo de Quioto, como também para atingir as metas estabelecidas pela Diretiva 2003/30/EU de 8 de maio, que preconiza a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos, e a utilização de energias renováveis.

Desde as centrais de queima de resíduos sólidos urbanos, à queima de pneus para produção de energia elétrica, até à valorização de óleos usados para a produção de biocombustíveis, a tecnologia e investigação têm progredido no sentido de reduzir e substituir os combustíveis fósseis, por combustíveis de menor pegada de carbono. A biomassa tem vindo também a ser cada vez mais utilizada quer diretamente quer após a sua conversão em biocombustíveis sólidos, (*pellets ou briquetes*) em centrais térmicas de produção de energia elétrica.

O gráfico da Figura 2.6 representa a variação nas emissões de GEE desde 2006, em Portugal comparando com a EU a 28, podendo concluir-se que entre 2006 e 2014 as emissões são comparáveis, mas em 2015 observou-se um crescimento das emissões de gases poluentes, ultrapassando a média europeia, situação que deve ser analisada para que se possam tomar as medidas adequadas.

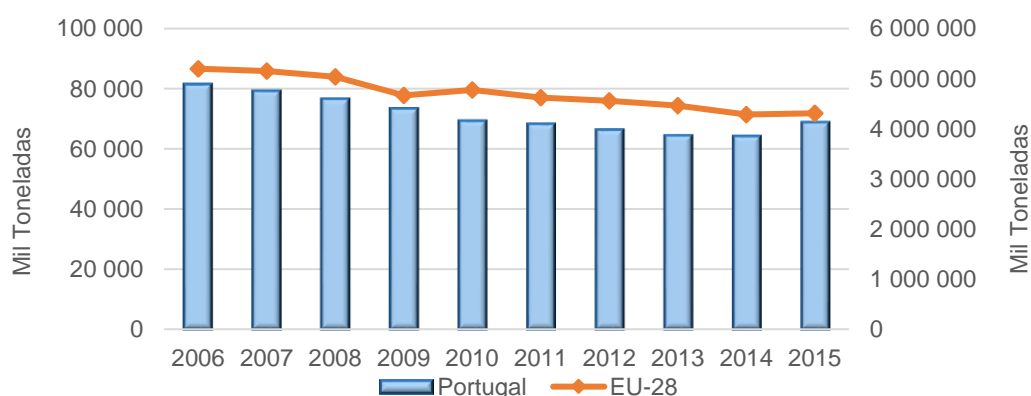


Figura 2.6: Emissões de GEE de Portugal desde 2006 em comparação com a Europa

(adaptado http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_air_gge&lang=en acedido em junho de 2017)

Como se pode observar na Figura 2.7 o setor energético é responsável por mais de 50% dos GEE totais produzidos no espaço europeu, pelo que deve ser prioritária a promoção de fontes de energia primária mais eficientes e com menor pegada de carbono.

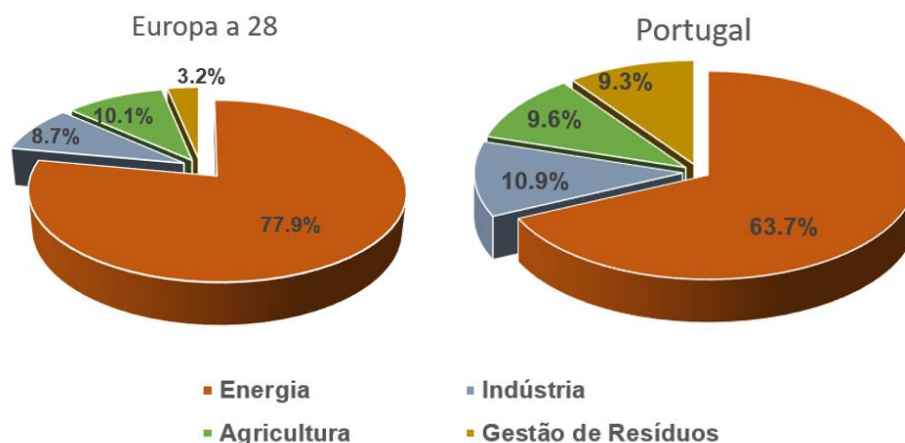


Figura 2.7: Repartição das emissões de GEE por sector de atividade, no ano 2014, na Europa a 28 e em Portugal.

(adaptado http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_air_gge&lang=en acedido em junho de 2017)

A política de valorização energética de resíduos, seja de resíduos domésticos ou industriais tem sido largamente divulgada e aplicada na Europa e nos Estados Unidos, e como resultado cerca de 10% de resíduos perigosos estão a ser incinerados e a eficiência das centrais incineradoras para recuperação de calor é em média entre 60 a 85% e para produção de energia elétrica entre 20 e 30%. Para além do ganho energético estes processos de valorização, conduzem também uma redução dos resíduos a gerir e a uma redução das emissões de GEE (Abaecherli, Capón-García, Szijjarto, & Hungerbühler, 2017).

Comparando as emissões de dois sistemas de tratamento de resíduos municipais de Teerão, através de uma análise de ciclo de vida, obtiveram-se taxas de emissões diárias de GEE de 4499,07 kg CO₂ eq para o processo de incineração e de 92.170,30 kg CO₂ eq para o processo de deposição em aterro o que demonstra claramente as vantagens ambientais da valorização energética destes resíduos (Nabavi-Pelesaraei, Bayat, Hosseinzadeh-Bandbafha, Afrasyabi, & Chau, 2017)

2.3.1 Estatísticas de produção, valorização e deposição em aterro de resíduos

A produção de resíduos é cada vez mais elevada, sejam resíduos urbanos ou industriais ou até resíduos hospitalares. Apesar de existirem soluções de reciclagem para uma grande parte dos resíduos urbanos, as grandes quantidades geradas, elevam os custos e o impacte ambiental destas operações de valorização tornando-se necessário tomar medidas para que a gestão de resíduos seja económica e ambientalmente rentável (Carvalho & Marques, 2014).

A gestão de resíduos começou a ter um papel de relevo nos anos noventa, evidenciando-se com a divulgação, em 1995, dos primeiros indicadores de desempenho, particularmente com o indicador relacionado com o fluxo de resíduos sólidos urbanos (RSU). Nessa altura, o tratamento adequado era apenas garantido para 26% dos resíduos gerados em Portugal, e correspondia principalmente à deposição em aterros controlados, enquanto os restantes resíduos eram colocados em 340 locais sem qualquer controlo. A introdução do conceito de responsabilidade alargada do produtor (ou emissor de resíduos) contribuiu para uma redução significativa das emissões, tanto em termos quantitativos, como qualitativos, contribuindo assim para um melhor desempenho ambiental. No entanto é ainda necessário prosseguir as estratégias de redução do impacte ambiental a longo prazo, que dependem de instrumentos de política de gestão de resíduos, de natureza fiscal, de meios de informação e supervisão (Niza, Santos, Costa, Ribeiro, & Ferrão, 2014).

A implementação do Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR), que engloba vários planos estratégicos com o objetivo de assegurar a preservação do ambiente e o desenvolvimento sustentável, veio alterar o cenário anterior, pois estabeleceu definições mais concretas não só quanto ao fluxo de resíduos como também quanto à forma como estes devem ser diferenciados, tratados e, em último caso, depositados em aterro.

As orientações estratégicas para a gestão de resíduos estão descritas em vários planos específicos, nomeadamente o Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU), o Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares (PERH) e o Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais (PESGRI). A gestão sustentável dos resíduos exige uma estratégia integrada e abrangente, que garanta a eficácia de uma política nacional de resíduos, visando a proteção do ambiente e desenvolvimento do país, numa perspetiva de ligação à gestão dos recursos naturais (Agência Portuguesa do Ambiente, 2011).

As orientações estratégicas presentes no PERSU estão também incluídas em documentos como *Environmental Guidance Document: Waste Management in Exploration and Production Operations* (API, 1997), e *Preparing a Waste Prevention Programme Guidance Document* (Commission & Environment, 2012), quando se referem à hierarquia da gestão de resíduos e que se pode representar pela Figura 2.8.

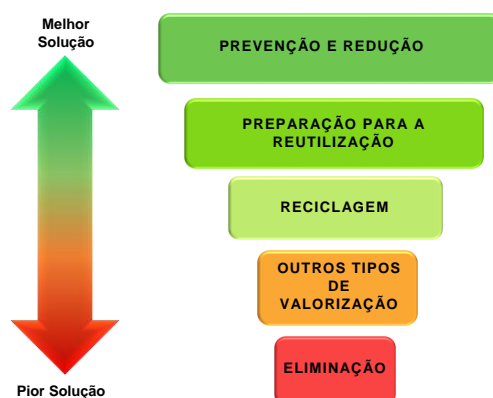


Figura 2.8: Princípios da hierarquia da gestão de resíduos
(adaptado de (Almeida, 2011))

Comparando a totalidade dos resíduos perigosos e não perigosos produzidos em Portugal e na Europa a 28, (Tabela 2.2) verifica-se que apesar de ocorrer um crescimento dos resíduos totais e dos resíduos não perigosos a produção média de resíduos perigosos na EU-28 decresceu entre 2012 e 2014 enquanto em Portugal aumentou.

Tabela 2.2: Total de Resíduos Produzidos na EU-28 e Portugal (expressos em 1000 t)

	Total		Resíduos não-perigosos		Resíduos perigosos	
Ano	2012	2014	2012	2014	2012	2014
EU-28	2 515 110	2 598 140	2 414 380	2 502 520	100 730	95 620
Portugal	14 184	14 587	13 639	13 886	545	701

A quantidade de resíduos sujeitos a operações de tratamento, representada na Tabela 2.3, também relativa aos anos de 2012 e 2014, sofreu uma diminuição nos resíduos totais tratados, quer na EU-28, quer em Portugal, mas que reflete sobretudo o destino dos resíduos não perigosos, uma vez que continua a observar-se um aumento nas quantidades de resíduos perigosos tratados. Em termos percentuais houve uma diminuição de 9% na recuperação de resíduos na Europa e de 4% em Portugal (Waste_statistics_YB2016_V2 e Waste_statistics_YB2015 consultado em 01.02.2014: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/images/7/7a/Waste_statistics_YB2016_V2.xlsx e acedido em maio de 2017).

Uma parte deste tipo de resíduos é sujeita a incineração sem recuperação de energia, a valorização com recuperação de energia e a diferentes valorizações materiais. A percentagem de resíduos perigosos tratados foi calculada tendo também em conta os valores de deposição em aterro.

Tabela 2.3: Total de resíduos submetidos a operações de tratamento (expressos em 1000 t)

	Total		Resíduos não-perigosos		Resíduos perigosos	
Ano	2012	2014	2012	2014	2012	2014
EU-28	2 302 560	2 144 640	2 227 440	2 069 050	75 120	75 590
Portugal	10 188	9 942	9 995	9 527	193	415

De acordo com as estatísticas europeias, Portugal recuperou 59% do total de resíduos perigosos gerados enquanto a Europa a 28 teve uma taxa de recuperação de cerca de 79%, pelo que há que repensar formas de tratamento e valorização que nos aproximem mais da média europeia. Na Tabela 2.4 é discriminada a forma de recuperação dos resíduos de acordo com os critérios descritos anteriormente.

Tabela 2.4: Recuperação de resíduos perigosos em Portugal e na EU-28 em 2014 (em% do total)

	Recuperação de Energia	Incineração sem recuperação de energia	Outras formas de valorização sem recuperação de energia	Deposição em aterro sem incineração
EU-28	7,4	6,0	37,5	49,1
Portugal	4,1	4,0	88,0	3,9

Como se pode observar a recuperação energética e a incineração são ainda vias de tratamento minoritárias quer em Portugal quer na EU-28 pelo que podem contribuir para uma redução dos resíduos depositados em aterro. Portugal apresenta um valor de resíduos valorizados sem recuperação de energia que é mais do que o dobro da média da EU-28 estando, portanto, numa posição vantajosa quanto ao objetivo de reduzir a zero a quantidade de resíduos depositados em aterro.

Estas diferentes opções estão também condicionadas pela natureza dos próprios resíduos sendo a categoria dos resíduos perigosos aquela que inclui materiais que pela sua complexidade e perigosidade representam maiores desafios de gestão.

A recuperação de desperdícios ou reciclagem pode ser total ou parcial. No caso do processo não ter rentabilidade a 100%, os resíduos da reciclagem podem ser ainda valorizados para obtenção de novos produtos ou então depositados em aterros, com prejuízo para o ambiente. As Tabelas 2.5 e 2.6 evidenciam a evolução da produção, eliminação e valorização de resíduos perigosos e não perigosos em Portugal, de 2011 a 2015 (Estatísticas do Ambiente 2015, (INE - Instituto Nacional de Estatística, 2016).

Tabela 2.5: Resíduos totais, submetidos a operações de eliminação e valorização (em t)

Categoria (a) e perigosidade dos resíduos	Ano				
	2011	2012	2013	2014	2015
Resíduos submetidos a operações de eliminação					
Total	3 804 214	1 849 735	2 412 594	1 431 542	1 132 914
Perigosos (P)	503 211	246 009	237 385	228 998	274 168
Não perigosos (NP)	3 301 003	1 603 726	2 175 209	1 202 544	858 745
Resíduos submetidos a operações de valorização					
Total	8 931 151	7 603 299	8 797 497	8 444 910	7 128 944
Perigosos (P)	283 765	298 862	251 190	232 630	257 252
Não perigosos (NP)	8 647 386	7 304 436	8 546 306	8 212 279	6 871 692

Tabela 2.6: Fluxos específicos de resíduos recolhidos e valorizados

(retirado das estatísticas do ambiente quadro 6.15 em março de 2017 https://www.ine.pt/ngt_server/attachfileu.jsp?look_parentBoui=280090833&att_display=n&att_download=y)

Fluxo específico de resíduos	Ano				
	2011	2012	2013Rv	2014Rv	2015
Embalagens e resíduos de embalagens (1)					
Produção de resíduos	1 565 838	1 528 181	1 557 445	1 580 302	1 585 354
Total valorizado	984 620	914 963	1 010 746	1 017 886	946 668
do qual: valorização energética	70 035	45 488	51 360	X	X
Proporção de resíduos valorizados (%) (a)	62.9	59.9	64.9	64.4	59.7
Óleos lubrificantes usados (2)					
Total colocado em mercado (b)	64 416	55 508	56 354	59 116	61 350
Produção de resíduos	36 964	29 809	29 344	26 011	26 994
Total recolhido	28 024	25 451	25 366	24 459	24 508
Total valorizado	24 744	23 110	22 615	21 329	21 762
do qual: valorização energética	0	0	0	0	0
Proporção de resíduos valorizados (%) (a)	66.9	77.5	77.1	82.0	80.6
Proporção de resíduos valorizados (%) (c)	88.3	90.8	89.2	87.2	88.8
Pneus usados					
Total colocado em mercado	72 785	62 431	70 625	79 375	82 783
Produção de resíduos	78 881	65 231	71 319	77 946	76 692
Total recolhido	90 373	78 268	78 695	85 477	84 125
Total valorizado	90 373	78 268	78 695	85 477	83 714
do qual: valorização energética	25 144	24 483	26 132	26 621	23 252
Proporção de resíduos valorizados (%) (a)	114.6	120.0	110.3	109.7	109.2
Proporção de resíduos valorizados (%) (c)	100.0	100.0	100.0	100.0	99.5
Resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos (2)					
Total colocado em mercado	129 732	117 001	121 582	121 944	133 452
Total recolhido	55 779	39 808	44 499	50 255	53 100
Total valorizado	50 140	35 088	42 076	47 019	48 070
Proporção de resíduos valorizados (%) (c)	89.9	88.1	94.6	93.6	90.5
Resíduos de pilhas e acumuladores					
Total colocado em mercado	30 780	27 500	30 685	31 911	32 204
Total recolhido	30 946	32 187	29 354	31 913	32 489
Total valorizado	30 392	32 069	29 276	30 193	32 007
Proporção de resíduos valorizados (%) (c)	98.2	99.6	99.7	94.6	98.5
Veículos em fim de vida (1)					
Total recolhido	71 664	87 020	85 960	81 193	77 934
Total valorizado (d)	62 995	76 244	77 829	75 262	72 647
do qual: valorização energética	3 551	4 272	6 526	7 261	7 211
Proporção de resíduos valorizados (%) (c)	87.9	87.6	90.5	92.7	93.2

Fonte: Agência Portuguesa do Ambiente, I. P.

Legenda:

(1) Estimativa do universo total de resíduos geridos, incluindo entidade(s) gestora(s).

(2) Quantidades respeitantes exclusivamente ao universo entidade(s) gestora(s).

(a) Proporção de resíduos valorizados relativamente ao total de resíduos produzidos.

(b) Óleos novos colocados no mercado sujeitos a ecovalor.

(c) Proporção de resíduos valorizados relativamente ao total de resíduos recolhidos.

(d) Inclui reutilização.

A gestão de resíduos está regulamentada de forma a dar prioridade ao reforço e à prevenção da produção de resíduos fomentando a sua permanência na economia, através da reutilização e reciclagem. A sua devolução ao meio natural deve ser feita de forma adequada, estimulando todo o seu potencial de valorização através do novo mercado organizado de tratamento, valorização e reciclagem dos resíduos tornando-se uma mais valia para os agentes económicos (Decreto-Lei n.º 73/2011, 2011).

A valorização dos diferentes resíduos está organizada segundo fluxos específicos que são geridos por entidades responsáveis pelos sistemas integrados de gestão dedicados a categorias de resíduos cuja proveniência é transversal às várias origens ou sectores de atividade. A responsabilização do produtor do bem tem vindo a despoletar uma reação em cadeia através do ciclo de vida do material (produção – comércio – consumo – pós-consumo), em que as entidades gestoras são fundamentais como garante do cumprimento das obrigações legais dos vários agentes deste ciclo (Almeida, 2011).

2.3.2 Estratégias de reciclagem de materiais a partir dos resíduos produzidos

Os processos alternativos de valorização de resíduos, seja energético ou material, são uma preocupação constante e objeto de estudo e aplicações experimentais com vista à utilização industrial que possa minimizar os efeitos prejudiciais que o aterro provoca no solo e ambiente, e consequentemente na nossa qualidade de vida (Giusti, 2009).

A abordagem de *Waste to Energy* (WtE) ou Valorização Energética de Resíduos, é uma aposta mundial que prevê a incineração de resíduos, em grande escala, para produção de energia. Para a concretização de um projeto desta natureza há necessidade de investimentos elevados, e em determinadas regiões a quantidade de resíduos produzidos com características adequadas à incineração com recuperação energética pode não ser suficiente para que esta opção seja economicamente viável (Fernández-González et al., 2017).

A reciclagem de resíduos tem vindo a ser desenvolvida e incentivada permitindo a renovação de materiais que de outra forma seriam desperdiçados e que de uma forma inovadora se transformam em novos equipamentos, mobiliários ou objetos de uso diário (Williams & Shaw, 2017). A utilização de resíduos como matéria-prima de processos industriais, é uma componente fundamental das políticas de redução de aterros e de melhoramento da gestão de resíduos (Schreck & Wagner, 2017).

Uma das maiores limitações à reciclagem de resíduos reside na sua separação/seleção e recolha segregada pois, a partir do momento em se recolhem e depositam conjuntamente em aterro, a sua recuperação seletiva torna-se económica e materialmente inviável. As autarquias têm tido um papel fundamental na colocação de contentores distintos para os diversos tipos de resíduos, na educação para a separação do lixo e na importância da reciclagem tem sido implementada através de estratégias de ensino, publicidade e incentivos à população. Quando esta separação não é feita de início existe ainda a possibilidade de recuperação de frações homogêneas através de tecnologias de separação automática de resíduos, cujo desenvolvimento tem contribuído para uma gestão mais eficaz de resíduos heterogêneos (Gundupalli, Hait, & Thakur, 2017).

A reciclagem de papel, metal, vidro e plástico, tem vindo a ser cada vez mais utilizada e com tecnologias baseadas em diferenças na densidade e na atração eletrostática destes diferentes materiais. O papel a reciclar contém frequentemente resíduos de tintas, colas ou adesivos, com maior toxicidade que a matriz celulósica, e que devem ser tidos em consideração quando se equacionam os processos de tratamento e valorização final (Tsatsis, Papachristos, Valta, Vlyssides, & Economides, 2017).

A utilização de produtos de vidro reciclado, não é de todo nova, e as técnicas de reciclagem têm evoluído no sentido de rentabilizar economicamente os processos e alargar o conjunto de produtos onde os resíduos de vidro podem ser incluídos (Aliabdo, Abd Elmoaty, & Aboshama, 2016; Andreola, Barbieri, Lancellotti, Leonelli, & Manfredini, 2016). A utilização de garrafas de vidro e casca de ovo foi estudada para a fabricação de espuma de vidro para fins de isolamento térmico e acústico, promovendo assim com bons resultados a reciclagem conjunta de dois tipos de resíduos (M. T. Souza et al., 2017).

A reciclagem de vários tipos de resíduos em simultâneo tem sido amplamente estudada uma vez que desta forma se podem explorar as propriedades de diferentes materiais e pode conduzir a soluções de reciclagem mais eficientes do que considerando cada resíduo individualmente.

A seleção e densificação de resíduos para queima tem sido utilizada como alternativa à utilização de combustíveis fósseis. Os combustíveis derivados de resíduos (CDR) compreendem maioritariamente materiais lenhocelulósicos e poliméricos que são primeiro estilhados e depois sujeitos a compressão e peletização para posterior queima em caldeiras industriais. Existem várias tipologias de CDR de acordo com a natureza dos resíduos que os compõem, que definem a sua utilização devido à sua perigosidade e toxicidade (Duan, Liu, Chyang, Hu, & Tso, 2013). Estes resíduos são também sujeitos a processos de pirólise para valorização dos produtos obtidos (gás e carvão) (Hwang, Kobayashi, & Kawamoto, 2014).

Os resíduos florestais são maioritariamente recuperados para a produção de *pellets* ou briquetes sendo geralmente necessário utilizar aditivos para que as suas propriedades físicas e químicas respeitem a legislação em vigor (Lu, Tsai, & Chang, 2017; Obernberger & Thek, 2004).

Relativamente ao plástico e borracha, para além da incorporação também em CDR, o processo mecânico de trituração para sua utilização como matéria-prima na fabricação de produtos derivados, tem vindo a ser cada vez mais utilizado industrialmente e encontra-se plástico e borracha reciclada em produtos como calçado, componentes de automóveis, mobiliário de espaços públicos, tapetes de ginásios ou no asfalto (Aoudia et al., 2017; Gu, Guo, Zhang, Summers, & Hall, 2017; Gug, Cacciola, & Sobkowicz, 2015).

Equipamentos elétricos fora de uso ou sem qualquer aproveitamento têm também o seu encaminhamento para empresas dedicadas. Cada vez mais se incentiva o reaproveitamento, optando por formação técnica especializada, para que os equipamentos possam ser reparados e reaproveitados para o fim a que se destinam. Em caso de completa impossibilidade, este tipo de resíduos complexos, pela sua heterogeneidade em termos de quantidade e diversidade de materiais que os constituem, tornam a sua reciclagem um problema acrescido. No entanto o valor económico desses materiais é

elevado e as empresas investem em tecnologias de separação e triagem que tornem rentável o seu tratamento (A. Kumar, Holuszko, & Espinosa, 2017; Rochman, Ashton, & Wiharjo, 2016).

As estratégias de reciclagem estão em progresso constante, mas em primeiro lugar há que implementar um bom sistema de gestão de resíduos para que estes possam ser devidamente conduzidos a locais de tratamento apropriado, tornando assim as sociedades mais limpas e ambientalmente sustentáveis (A. Silva et al., 2017; Unnisa & Hassanpour, 2017).

2.4 Resíduos heterogêneos com elevado teor de água – lamas de resíduos urbanos

As lamas constituem uma tipologia particular de resíduos que se caracteriza pela sua consistência semissólida, devida à presença de água e/ou líquidos orgânicos, bem como de diferentes componentes sólidos que podem ser orgânicos ou inorgânicos (Devi & Saroha, 2017).

As lamas são resíduos heterogêneos e por vezes instáveis, que quando armazenados se podem separar em diferentes fases líquidas e sólidas e sofrer alterações físicas e químicas por volatilização, reação ou precipitação dos seus componentes individuais. Esta complexidade de composição e propriedades acarreta um conjunto de desafios específicos na gestão e tratamento destes resíduos (Kelessidis & Stasinakis, 2012; G. Yang, Zhang, & Wang, 2015).

2.4.1 Diferentes tipos de lamas industriais produzidas

As lamas originadas maioritariamente pela indústria petrolífera são denominadas por lamas oleosas (*“oily sludges”*). Estes resíduos são classificados em diversas tipologias, que se encontram discriminados na LER, através da portaria nº 209/2004 de 3 de março, atrás mencionada.

Os resíduos de origem líquida são recuperados, deixando muitas vezes resíduos sólidos derivado do processo de reciclagem.

Estes resíduos estão classificados em função da sua origem e por isso na referida portaria encontram-se em capítulos distintos designadamente: 05 — Resíduos da refinação de petróleo, da purificação de gás natural e do tratamento pirolítico de carvão; 06 — Resíduos de processos químicos inorgânicos; 10 — Resíduos de processos térmicos; 13 — Óleos usados e resíduos de combustíveis líquidos (exceto óleo alimentares, 05, 12 e 19).

Os resíduos ricos em hidrocarbonetos são provenientes essencialmente de processos de limpeza de equipamentos e processos derivados de indústrias químicas e petrolíferas.

Os processos de extração, transporte e refinação do petróleo bruto, bem como de distribuição e transporte dos produtos da sua refinação geram grande quantidade de resíduos com elevado teor de hidrocarbonetos (incluindo compostos policíclicos aromáticos, PAC) e com elevada toxicidade. Uma vez que os fluxos de resíduos não são uniformes e são muitas vezes misturados e combinados em tanques ou outras estruturas, a sua composição não se mantém uniforme ao longo do tempo e varia

consoante a forma como estes são recolhidos e armazenados. Os processos de tratamento destes resíduos primários envolvem processos de decantação, centrifugação e destilação destinados a recuperar a maior fração possível de óleos valorizáveis e eliminar água; estas operações dão por sua vez origem a resíduos secundários nomeadamente os efluentes aquosos e resíduos semissólidos que contêm proporções variáveis de água, hidrocarbonetos e componentes minerais. Estes resíduos semissólidos apresentam-se sobre a forma de líquidos oleosos, emulsões aquosas, ou lamas, dependendo de sua fonte dentro da refinaria, o tipo de petróleo bruto a ser processado e o grau de recuperação ou reutilização (API, 2010).

Para além da indústria petrolífera outras indústrias são geradoras de resíduos análogos, que combinam contaminantes minerais, água e compostos orgânicos, incluindo componentes de elevada toxicidade e cujo carácter heterogéneo levanta dificuldades à sua reciclagem e valorização.

Na Tabela 2.7 e 2.8 apresentam-se as respetivas classificações, de acordo com o código LER, o tipo de resíduo e a operação que lhe deu origem, nos diversos sectores de atividade. Os códigos LER que se encontram a vermelho correspondem a resíduos perigosos (Tabela elaborada a partir dos guias técnicos sectoriais do Plano Nacional Prevenção de Resíduos Industriais - PNAPRI (Figueiredo, 2000a, 2000b, 2001, 2003a, 2003b).

Tabela 2.7: Códigos LER de lamas e resíduos oleosos gerados por diversos sectores e atividades

Subsectores: da refinação do petróleo; da refinação petroquímica e fabricação de produtos químicos inorgânicos de base

Código LER	Resíduo	Operação de Origem
Proveniência dos resíduos gerados no Subsector da Refinação do Petróleo		
05 01 03	Lamas de fundo de depósitos	Limpeza de tanques
05 01 05	Derrames de hidrocarbonetos (terras contaminadas)	Contenção de derrames
05 01 08	Outros alcatrões e betumes (resíduos de asfalto)	Destilação
05 01 99	Outros resíduos não especificados (cinzas, parafina e alumina com hidrocarbonetos)	Diferentes pontos da refinaria
Proveniência dos resíduos gerados no Subsector da Refinação da Petroquímica		
05 01 05	Derrames de hidrocarbonetos (terras contaminadas com hidrocarbonetos)	Produção de etileno
Proveniência dos resíduos gerados na Fabricação de Produtos Químicos Inorgânicos de Base		
10 01 04	Cinzas volantes de óleo	Limpeza de caldeiras

(os códigos a vermelho correspondem a resíduos perigosos)

Tabela 2.8: Códigos LER de lamas e resíduos oleosos gerados por diversos sectores e atividades

Fabricação de materiais plásticos sob forma primária; Produção de Energia; Sector da indústria marítima e
Sector da metalurgia e metalomecânica

Fabricação de Materiais Plásticos sob Forma Primária		
13 05 02	Lamas provenientes de separadores óleos / águas	Separador óleo/águas
Proveniência dos resíduos gerados na Produção de Energia		
13 00 00	Óleos usados (exceto alimentares e 05 00 00 a 12 00 00)	Manutenção de equipamentos do processo; Óleos lubrificantes, hidráulicos e isolantes de motores, transformadores de tensão e sistemas hidráulicos.
13 03 05	Resíduos sólidos provenientes de separadores óleo/água	Manutenção de equipamentos do processo; Óleos lubrificantes, hidráulicos e isolantes de motores, transformadores de tensão e sistemas hidráulicos.
19 00 00	Resíduos de instalações de tratamentos de resíduos de ETAR e da indústria da água	Tratamento de águas Derrames e fugas de óleo e fuel
19 08 04	Lamas de tratamento de águas residuais industriais	
Proveniência dos resíduos gerados no Sector da Indústria Marítima		
16 07 06	Resíduos líquidos de limpeza dos tanques (águas oleosas) Lamas oleosas de limpeza dos tanques	Limpeza dos tanques das embarcações
19 08 04	Lamas de tratamento de águas residuais do desengorduramento	Desengorduramento com água Desengorduramento químico ácido ou alcalino
Proveniência dos resíduos gerados no Sector da Metalurgia e Metalomecânica		
19 08 04	Lamas ETAR	Tratamento de resíduos líquidos provenientes das operações de preparação e tratamento de superfície

(os códigos a vermelho correspondem a resíduos perigosos)

Através da análise do quadro anterior, verificamos que a designação geral de lamas industriais compreende resíduos perigosos e não perigosos, dependendo da sua origem e composição, no entanto

tratam-se sempre de materiais heterogéneos, cujo tratamento requer a combinação de diferentes operações unitárias.

O gráfico da Figura 2.9 representa a evolução da produção de resíduos perigosos totais, incluindo lamas de diferentes proveniências, no período de 2011 a 2015 (https://www.ine.pt/ngt_server/attachfileu.jsp?look_parentBoui=280090833&att_display=n&att_download=y acedido em março de 2017).

Estes dados evidenciam uma redução na produção de resíduos perigosos entre 2011 e 2013 e de lamas industriais entre 2013 e 2014; no entanto, em 2015, houve um aumento na produção de resíduos perigosos e de lamas que deve ser analisado para evitar a reversão de uma tendência positiva.

Já no caso dos resíduos e lamas não perigosos (Figura 2.10) observa-se um comportamento mais flutuante com mínimos em 2012 e 2015, o que não é de estranhar, tendo em conta que nestes dados se incluem resíduos sólidos urbanos e lamas de ETAR urbanas, tipologias de resíduos muito mais dependentes de movimentos demográficos e de alterações no comportamento das populações.

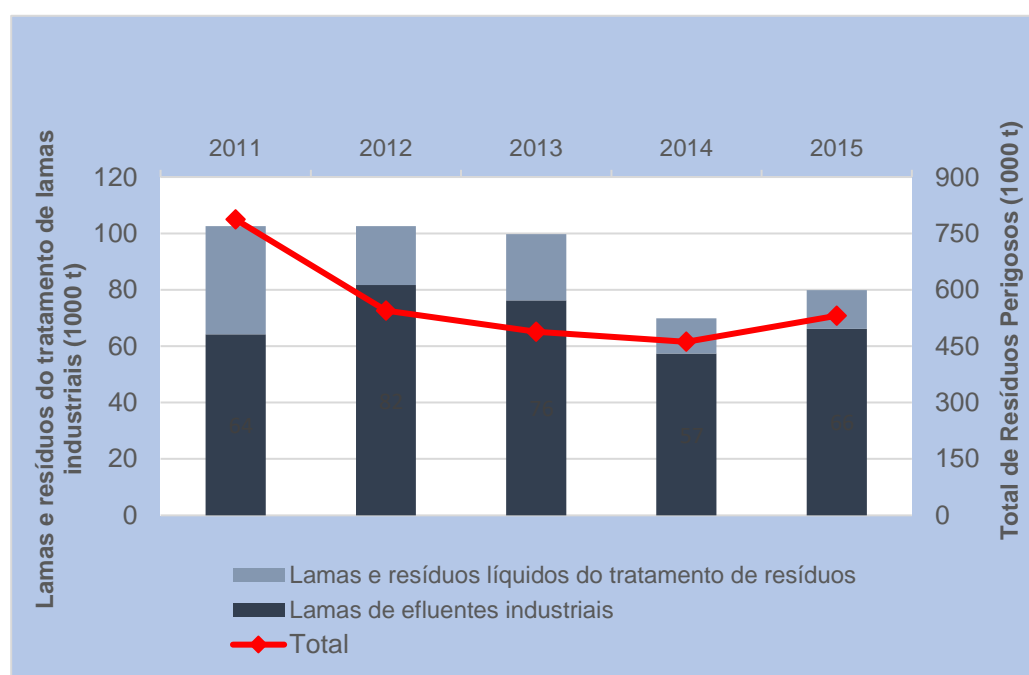


Figura 2.9: Evolução da produção de resíduos perigosos incluindo lamas e efluentes industriais perigosos, entre 2011 e 2015.

As atividades de produção de combustíveis, energia elétrica e calor bem como as atividades de saneamento básico e gestão de resíduos são responsáveis pela maior parte da produção de resíduos do tipo lama, cujo tratamento tem requisitos específicos.

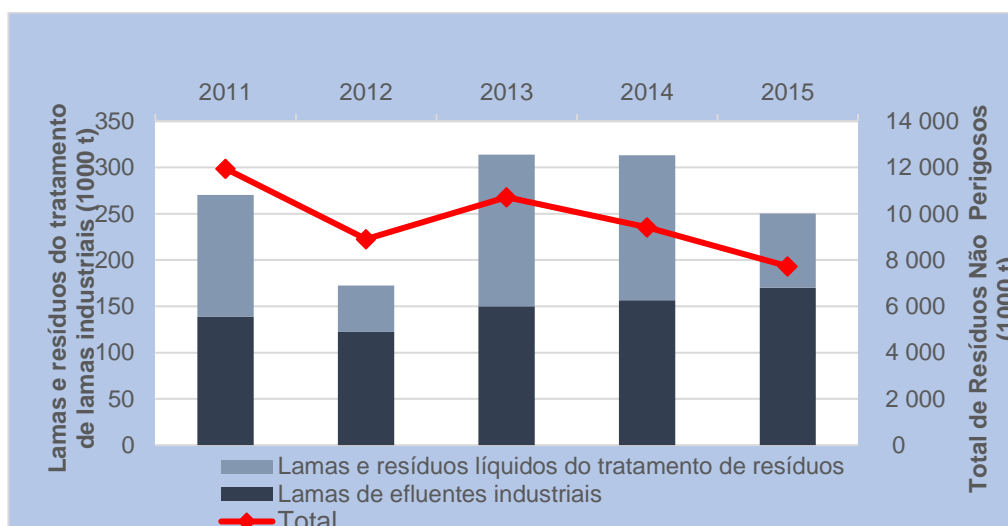


Figura 2.10: Evolução da produção de resíduos não perigosos incluindo lamas e efluentes industriais não perigosos, entre 2011 e 2015.

Na Tabela 2.9, apresenta-se a variação na produção deste tipo de resíduos, entre 2004 e 2010, em Portugal e na Europa, para as diferentes atividades geradoras. As atividades relacionadas com a produção de energia ou seus veículos são responsáveis pela maior parte da produção de lamas tanto em Portugal como no espaço Europeu, ultrapassando em muito a produção de lamas associadas à gestão e tratamento de outros resíduos. Em Portugal (e ao contrário da tendência europeia) a produção de lamas associadas ao sector da refinação ultrapassa as quantidades produzidas nas atividades de produção de energia elétrica e calor, incluindo ar condicionado, pois estas últimas atividades têm em Portugal uma forte componente de tecnologias com menor emissão de lamas como é o caso da energia hidroelétrica, fotovoltaica ou eólica.

Tabela 2.9: Distribuição da produção de resíduos geradores de lamas oleosas, em Portugal e na Europa, no período de 2004 a 2010, em função das atividades que lhes dão origem.

(Adaptado de <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/setupDownloads.do> acedido em julho de 2017)

		Quantidades produzidas (t)					
		2004	2006	2007	2008	2009	2010
Fabricação de coque e produtos petrolíferos refinados	Europa	2 460 000	2 400 000	3 440 000	4 160 000	3 810.000	4 490 000
	Portugal	26 371	10 370	10 601	16 943	14 944	15 924
Fornecimento de eletricidade, gás, vapor e ar condicionado	Europa	7 250 000	7 190 000	6 610 000	7 940 000	8 020 000	8 810 000
	Portugal	13 349	18 105	7 440	10 032	9 486	7 500
Saneamento, atividades de remediação e outros serviços de gestão de resíduos	Europa	n.d	370 000	3 040 000	2 820 000	3 630 000	2 450 000
	Portugal	n.d	n.d	3 170	1 992	38 642	9 619

2.4.2 Tratamento e valorização de lamas oleosas

As lamas oleosas são resíduos muito complexos, contendo grandes quantidades de água, compostos à base de carbono orgânico ou inorgânico e componentes minerais, combinam sólidos e líquidos, materiais dissolvidos e materiais emulsificados; este caráter heterogêneo dificulta a sua valorização ou remediação pelo que têm sido frequentemente colocadas em aterro (Z. Li et al., 2017).

As lamas oleosas apresentam elevado teor de carbono e poder calorífico, sobretudo após tratamentos primários que reduzem o seu teor de água, o que indica terem potencial valorização como aditivos de combustíveis fósseis ou combustíveis derivados de resíduos (D. C. Silva, Silva, Melo, & Marques, 2017).

No entanto a presença de quantidades significativas de componentes minerais impede a sua incorporação direta em biocombustíveis sólidos pois iriam aumentar de forma não aceitável o seu teor de cinzas. Também a presença de grande quantidade de água impede a valorização direta da componente orgânica das lamas por mistura com combustíveis líquidos uma vez que se trata de uma mistura heterogênea e imiscível com líquidos do tipo hidrocarboneto.

O facto de estas lamas serem também ricas em metais ou noutros componentes minerais, pode representar uma vantagem na medida em que podem ser viáveis processos de recuperação de metais ou de incorporação em materiais de construção (Al-Futaisi, Jamrah, Yaghi, & Taha, 2007; Hou, Chen, & Lin, 2014; Johnson, Madzlan, & Kamaruddin, 2015; B. C. A. Pinheiro & Holanda, 2013; B. C. a Pinheiro & Holanda, 2013; L. Qin, Han, He, Zhan, & Yu, 2015; Reddy, Devi, Chandrasekhar, Goud, & Mohan, 2011; Sengupta, Saikia, & Borthakur, 2002; Zubaidy & Abouelnasr, 2010).

Por outro lado, o interesse e a eficiência, da recuperação de metais depende da sua concentração individual na lama e do seu valor comercial, logo, nem sempre é a opção indicada para algumas tipologias de lamas. No caso da incorporação de lamas ricas em componentes minerais em materiais de construção é necessário também considerar o seu teor de componentes orgânicos apolares como hidrocarbonetos ou lípidos pois se em grande quantidade tendem a afetar negativamente as propriedades mecânicas dos materiais aditivados (S. N. Monteiro & Vieira, 2005).

Finalmente, o estado físico destes componentes que corresponde a misturas semissólidas de componentes miscíveis e imiscíveis com elevado grau de emulsificação aumenta a complexidade dos tratamentos a aplicar, razão pela qual muitos tratamentos são na realidade técnicas de fracionamento destinadas a subdividir o resíduo total em frações mais homogêneas que possam ser mais eficientemente tratadas ou valorizadas.

2.4.3 Métodos de tratamento e valorização de lamas

A eliminação segura ou o tratamento e valorização das lamas oleosas têm sido dos maiores desafios das refinarias e das indústrias petroquímicas.

As operações de tratamento destas lamas têm um elevado risco de serem elas próprias geradoras de resíduos perigosos secundários pelo que devem decorrer em instalações adequadas com recurso às tecnologias e métodos apropriados, preferencialmente em território nacional e obedecendo a critérios de proximidade, para assegurar um nível elevado de proteção do ambiente e da saúde pública (Decreto-Lei n.º 178/2006, 2006).

Nos últimos anos, têm sido propostos e testados diversos métodos de tratamento de lamas oleosas, que se podem organizar em 4 categorias: tratamentos físicos, tratamentos químicos, tratamentos termoquímicos e tratamentos biológicos (Hejazi, Husain, & Khan, 2003; Ubani, O.; Atagana, H.I.; Thantsha, 2013; Varjani & Upasani, 2017). Estas técnicas são desenvolvidas, com o intuito de valorizar todo o potencial energético e material que as lamas contêm, bem como minimizar a quantidade de resíduos que possam, ainda, ser emitidos, prejudicando inevitavelmente os solos e o ambiente. (Dörr de et al., 2016; X. S. Qin, Huang, & He, 2009; S. Wang, Wang, Zhang, Li, & Guo, 2016). As várias tecnologias que têm sido estudadas experimentalmente são apresentadas de forma esquemática na Figura 2.11.

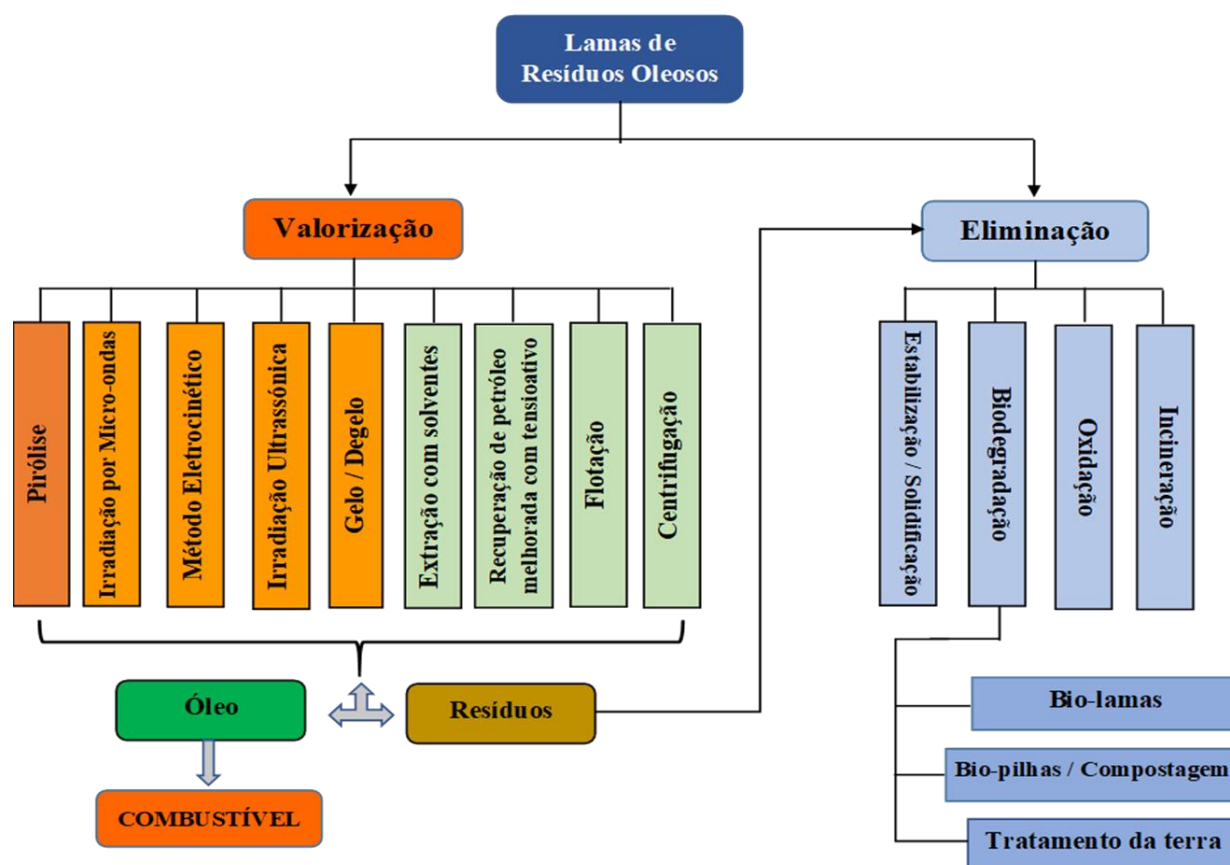


Figura 2.11: Métodos de tratamento das lamas oleosas
(adaptada de Hu et al., 2013)

Apesar de o armazenamento em lagoas de estabilização e a deposição em aterro serem as opções ambientalmente menos favoráveis (Figura 2.12), este é ainda um procedimento comum pois a

maioria dos métodos de tratamento alternativos requerem equipamentos onerosos e consomem uma elevada quantidade de energia, pelo que se tornam bastante dispendiosos (W. Liu, Luo, Teng, Li, & Ma, 2010).



Figura 2.12: Lama depositada em aterro

((<http://www.alnaeimyemen.com/userimages/pict0076.JPG>) acedido em junho 2016)

Em Portugal estas lamas têm sido, até agora, coincineradas ou depositadas em aterros. Muitos componentes destas lamas são tóxicos e durante estes tratamentos podem volatilizar-se ou contaminar o solo e águas subterrâneas de forma extensa e persistente (Hejazi et al., 2003; G. Hu, Li, & Zeng, 2013). É o caso dos hidrocarbonetos poliaromáticos e em alguns casos metais pesados, que contribuem para as elevadas pressões ambientais associadas a esses métodos de eliminação (Neumann, Paczynska-Lahme, & Severin, 1981; Reddy et al., 2011).

Para reduzir a deposição de lamas em aterros, é necessário desenvolver técnicas sustentáveis que possam valorizar energeticamente e materialmente este tipo de resíduos e sejam também economicamente viáveis (Alexandre et al., 2016; Makadia et al., 2011).

Um conjunto de técnicas envolve a separação da fração orgânica por processos físicos e químicos como flotação, centrifugação ou extração com solventes de forma a recuperar os compostos tipo hidrocarboneto para valorização energética e são sobretudo eficazes para lamas com grandes frações deste tipo de componentes.

Para lamas com baixas concentrações de hidrocarbonetos, no entanto, esta abordagem poderá não ser economicamente viável e será preferível adotar métodos ou técnicas de remediação e estabilização como a oxidação ou biodegradação que permitam diminuir a toxicidade das lamas tratadas e permitir a sua deposição em aterro ou aplicação em compostagem ou em tratamento de solos sem riscos elevados de lixiviação de componentes perigosos para o ambiente.

A estabilização com cal ou tratamento com cinzas volantes são exemplos de tratamentos químicos que permitem alterar as propriedades das lamas, por reação destes agentes com componentes

das lamas, e alteração do pH e força iónica, o que geralmente favorece reações de coagulação e separação de fases bem como oxidação de alguns compostos.

Os tratamentos biológicos em fase sólida (compostagem e biodegradação em monocamada ou “*biofarming*”) são processos de biodegradação que visam converter o resíduo original num material fertilizante por mistura com outros materiais ou deposição na camada superior de solos (L. J. da Silva, 2009). Estes processos só são eficientes em lamas com baixas concentrações de componentes tóxicos e ainda assim podem conduzir à disseminação de alguns xenobióticos nos vários compartimentos ambientais.

A valorização de lamas oleosas envolve a recuperação dos seus componentes com valor energético ou material podendo ainda ser usadas integralmente em processos de produção de energia (Figura 2.13):

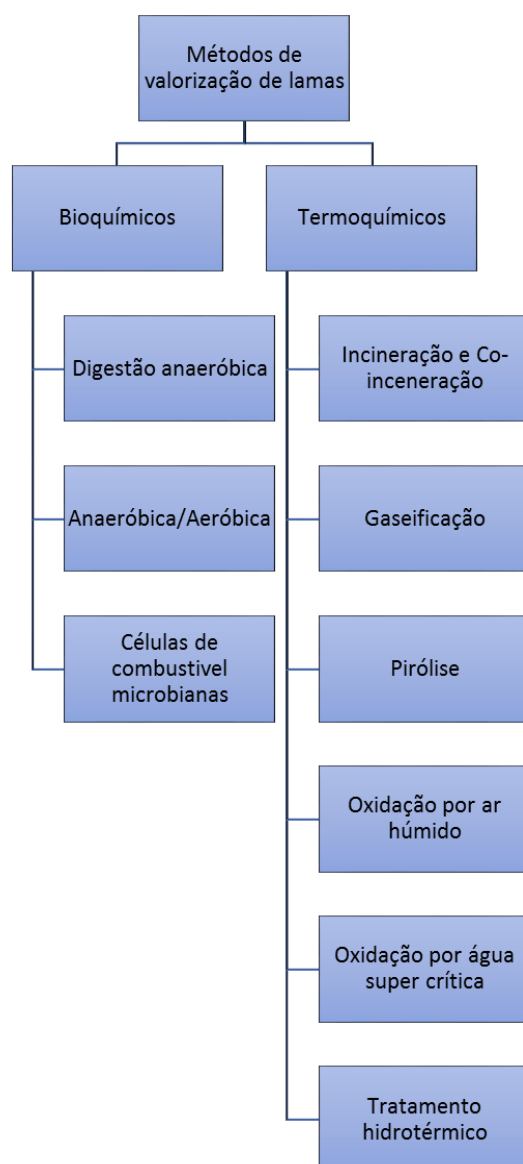


Figura 2.13: Processos de recuperação e valorização de lamas residuais
(adaptada de Tyagi & Lo, 2013)

Os principais produtos obtidos a partir dos diversos processos de valorização descritos acima são:

- ⇒ Digestão anaeróbia – Biogás, que pode ser utilizado em processos de produção de calor e geração de energia elétrica (C. Liu, Li, Zhang, & Liu, 2016);
- ⇒ Conversão anaeróbia-aeróbia – Bio-produtos como biopolímeros, bio-pesticidas ou biotensioativos que, ao contrário de produtos similares de origem fóssil, são biodegradáveis (Balasubramanian & Tyagi, 2016);
- ⇒ Células de combustível microbianas – Energia elétrica a partir um combustível gasoso ou líquido que pode ser derivado de resíduos; a conversão ocorre na presença de microrganismos e de um agente oxidante (Jadhav, Ghosh Ray, & Ghangrekar, 2017);
- ⇒ Incineração e co-incineração – Calor, CO₂, H₂O e Cinzas, para utilização em processos de produção de calor, geração de energia elétrica e incorporação em materiais de construção (Ayşegül Abuşoğlu, Emrah Özahi, A. İhsan Kutlar, 2017; Hong, Xu, Hong, Tan, & Chen, 2013);
- ⇒ Gaseificação – Gás de síntese para utilização em processos de produção de calor, geração de energia elétrica e como combustível alternativo em veículos a gás (Kokalj, Arbiter, & Samec, 2017);
- ⇒ Pirólise – Bio-óleo, cinzas, carvão e gás, que podem ser usados como combustíveis alternativos na produção de calor, como adsorventes industriais ou matérias-primas para diversos processos, incluindo a recuperação de metais pesados (Syed-Hassan, Wang, Hu, Su, & Xiang, 2017);
- ⇒ Oxidação em ar húmido – Produção de calor, biogás que pode ser utilizado como combustível gasoso, e resíduos líquidos ou sólidos que podem ser usados como fertilizantes, combustíveis ou materiais alternativos (Suárez-Iglesias, Urrea, Oulego, Collado, & Díaz, 2017);
- ⇒ Oxidação por água supercrítica – Recuperação de fósforo e outros nutrientes solúveis em água (fertilização), calor e produto sólidos que, dependendo da sua composição, podem ser usados como combustíveis ou materiais de construção (J. Chen et al., 2016; Y. Chen et al., 2013; Kondoh et al., 2016; Kulkarni, Daneshvarhosseini, & Yoshida, 2011).
- ⇒ Tratamento hidrotérmico – Recuperação de bio-óleo para utilização como combustível, ainda que com necessidade de tratamento catalítico para o caso de utilização direta em veículos automóveis (Nazem & Tavakoli, 2017).

Com a implementação em grande escala de alguns destes processos de valorização de lamas, poderia atingir-se uma redução significativa da deposição destes resíduos em aterro e uma melhoria na qualidade ambiental (Tyagi & Lo, 2013).

2.4.3.1 Flotação

As lamas oleosas podem ser mais ou menos viscosas e ter maior ou menor teor de água, uma vez que se tratam de emulsões água/óleo estabilizadas por pequenas partículas sólidas (Habibi, 2004),

cuja composição e características físico-químicas dependem bastante da sua origem. Esta viscosidade dificulta a separação de componentes das lamas por decantação ou centrifugação.

Em 1989 foi patenteado, nos Estados Unidos da América, um processo de flotação para tratamento de lamas oleosas (Mishra, 1989) que permitia o seu fracionamento e a separação do óleo, para além de outras substâncias. Este método baseia-se na introdução de bolhas de ar num meio semissólido, com partículas em suspensão, forçando a sua separação com base no seu tamanho, densidade e outras propriedades físico-químicas. As bolhas de ar funcionam como núcleos de agregação dos componentes menos densos como óleos ou suspensões finas, arrastando-as para a superfície onde se acumulam sob a forma de espuma, que posteriormente pode ser removida, separando estes componentes de fases aquosas ou de sólidos precipitados. (Koren & Syversen, 1995).

Para melhorar o rendimento deste método utilizam-se frequentemente aditivos (surfactantes) que diminuem a tensão superficial e afetam a superfície de contato entre dois líquidos, facilitando assim a separação de fases. Selecionando adequadamente o tipo de aditivos, a sua concentração e as condições de processamento é possível recuperar 55% dos óleos contidos em lamas, através do método da flotação coadjuvada por surfactantes (Ramaswamy, Kar, & De, 2007).

A flotação é usada maioritariamente para águas oleosas através de diversas variantes desenvolvidas e aperfeiçoadas ao longo do tempo. Diferentes metodologias de injeção do ar e de sua mistura com as lamas, a utilização de força centrífuga, de um gás inerte ou a aplicação de corrente elétrica durante o processo de flotação são algumas das alterações estudadas por diferentes autores (Santander, Rodrigues, & Rubio, 2011).

2.4.3.2 Método Eletrocinético

O método eletrocinético é também chamado de processo de separação por eletrocoagulação, envolve o contacto da lama com dois eléctrodos (ânodo e um cátodo) à superfície dos quais vão ocorrer reações de oxidação-redução (Figura 2.14). Quando é aplicada uma diferença de potencial (V) a partir de uma fonte de alimentação externa, o material que compõe o ânodo oxida-se na presença de água (eléctrodo sacrificial), produzindo uma corrente de eletrões que circula até ao cátodo, formando-se oxigénio molecular e libertando-se para a solução aquosa envolvente, protões e iões metálicos positivos; no cátodo ocorre a redução dos iões metálicos em solução que precipitam e a redução da água a hidrogénio molecular que se liberta através da solução. São as bolhas do oxigénio e do hidrogénio formados nos eléctrodos que, ao ascender até à superfície da lama, asseguram um efeito de flotação análogo ao descrito na flotação induzida por ar (Meneses, Vasconcelos, Fernandes, & Araújo, 2012). Se os eléctrodos estiverem situados em compartimentos separados, circulando entre estes a lama e a água, poderá recuperar-se o hidrogénio formado, compensando em parte a energia utilizada no processo.

O movimento de espécies com carga através da solução também pode afetar as interações entre os componentes das lamas e contribuir para a separação de fases.

As reações eletroquímicas do metal M que compõe os elétrodos podem ser resumidas através das seguintes equações:

No ânodo:



No cátodo

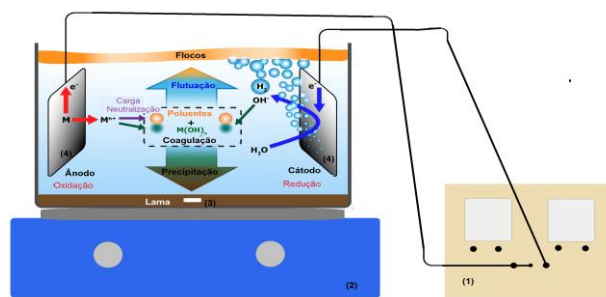


Figura 2.14: Representação esquemática do processo de eletrocoagulação

(1) – Fonte de Alimentação; (2) – Agitador magnético; (3) – Barra magnética; (4) – Elétrodos (ânodo e cátodo)
adaptado de (An, Huang, Yao, & Zhao, 2017)

Normalmente são utilizados elétrodos de alumínio ou ferro dando origem por isso a íões de Ferro ($Fe_{(aq)}^{3+}$) ou de Alumínio ($Al_{(aq)}^{3+}$). Estes íões também reagem com água formando hidróxidos e/ou polihidróxidos de Ferro ou Alumínio, o que é um aspeto negativo desta técnica pois vai aumentar o CQO e sólidos totais da solução aquosa (M. Y. A. Mollah et al., 2004).

Este processo de eletrocoagulação e eletrofloculação é essencialmente utilizado para o tratamento de águas residuais e remoção de óleos em águas provenientes de refinarias e das indústrias de óleos e biodiesel (An et al., 2017; Cerqueira & Regina, 2012; X. Li et al., 2016; Saththasivam, Loganathan, & Sarp, 2016; L. Yang, Nakhla, & Bassi, 2005; Yavuz, Koparal, & Ögütveren, 2010).

A eletrocoagulação é também usada na remediação de solos contaminados com diversos compostos desde metais pesados a hidrocarbonetos (Barba, Villaseñor, Rodrigo, & Cañizares, 2017; Gill, Thornton, Harbottle, & Smith, 2016; S. Guo et al., 2014; W. Jiang et al., 2017; López-Vizcaíno et al., 2017; Virkutyte, Sillanpää, & Latostenmaa, 2002) mas é menos aplicada no tratamento de lamas oleosas talvez porque muitas destas lamas apresentam teores de água demasiado baixos para permitir este processo (Al-Otoom, Allawzi, Al-Omari, & Al-Hsienat, 2010).

O desempenho do tratamento eletrocinético pode ser afetado por vários fatores tais como resistência, pH, potencial elétrico e espaçamento entre elétrodos. Tal como acontece com a flotação simples

este processo pode ser melhorado com o uso de surfactantes ou reagentes para melhorar a separação de fases e aumentar as taxas de remoção de contaminantes nos elétrodos (G. Hu et al., 2013).

Dada a elevada viscosidade da lama oleosa o processo de eletrocoagulação é um processo muito demorado e com uma eficiência mediana, apresentando taxas de recuperação de óleo da ordem dos 50%. O efeito da variação do potencial e da distância dos elétrodos é muito importante e é uma das questões limitantes para a implementação desta técnica à escala industrial (Elektorowicz, Habibi, & Chifrina, 2006; Habibi, 2004).

Uma vez que existe corrosão nos elétrodos, especialmente no eléctrodo sacrificial, a procura de materiais menos corrosivos, de menor custo e que exijam menor manutenção tem sido uma preocupação constante. Por outro lado, a potência que é utilizada no processo, depende da tensão aplicada e da corrente exigida, que por sua vez depende da resistência do material dos elétrodos (e distância entre eles). Todos estes parâmetros têm que ser otimizados para minimizar custos de energia, material e manutenção e aumentar a sustentabilidade desta técnica (Hakizimana et al., 2017).

A maior parte dos processos de eletrocoagulação é feito em corrente contínua (DC), no entanto há já alguns estudos de aplicação do processo em corrente alternada (AC) (J. R. P. da Silva et al., 2015; Lobo et al., 2016; M. Y. Mollah, Schennach, Parga, & Cocke, 2001; Nidheesh & Singh, 2017). Estudos mais recentes começam a fazer uso da energia solar fotovoltaica, como fonte de alimentação elétrica, uma vez que os painéis solares produzem tensão contínua (DC) (Souza et al., 2016; Jeon et al., 2015; Yuan et al., 2009).

2.4.3.3 Irradiação com ultrassons

O tratamento de lamas oleosas através da irradiação ultrassónica é representado esquematicamente na Figura 2.15. A lama é exposta a um gerador de ultrassons capaz de operar com potências suficientes para provocar um aumento na vibração dos componentes da lama o que limita as interações entre estes e aumenta a sua energia térmica, fatores que reduzem a viscosidade da lama e facilitam a separação de fases (J. Zhang, Li, Thring, Hu, & Song, 2012).

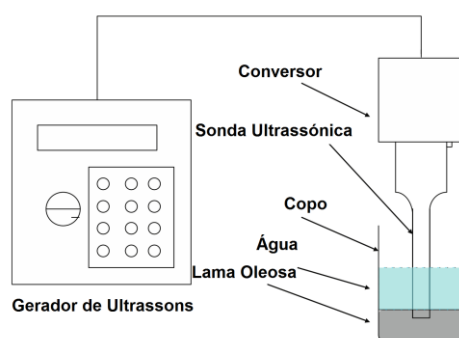


Figura 2.15: Sistema de tratamento de lamas oleosas através de ultrassons

(Adaptado de Zhang et al., 2012)

A frequência dos ultrassons, bem como a potência a utilizar dependem da densidade das lamas, da temperatura do processo, do tempo de ciclo, e da extração que se pretende fazer. Pode variar entre os 10 e 80 kHz, e 90 e 150 W (Wei Xie, Li, & Lu, 2015); 28 kHz e potência 25 a 100 W (Check & Mowla, 2013).

Os tempos de exposição às radiações são também importantes e condicionam os resultados, podendo inclusivamente obter-se uma maior eficiência através da combinação de dois estágios do processo. Este processo foi aplicado à escala laboratorial para remoção de água em óleo de crude como forma de aumentar a qualidade da matéria prima a introduzir na refinaria, embora possa ser aperfeiçoado para aplicações industriais. (Check, 2014).

2.4.3.4 Irradiação por micro-ondas

A utilização de irradiação com micro-ondas para promover a separação da fase oleosa nas lamas, foi também avaliada pois trata-se de uma tecnologia análoga à irradiação com ultrassons que altera o estado energético dos componentes das lamas e afeta as suas interações sem ser necessário adicionar solventes ou outros agentes de dissolução do óleo (Chin-Hsing Kuo & Chon-Lin Lee, 2009).

O processo consiste em colocar a emulsão ou lamas a tratar num compartimento no qual existe um gerador de micro-ondas e irradiar as lamas com combinações de potência e tempo suficientes para que a água absorva a energia e se polarize e aqueça de forma a separar-se dos componentes apolares (óleos/gorduras) e dos sólidos. Este processo é pouco dispendioso e a sua eficiência depende de múltiplos parâmetros como temperatura, pH, força iónica do meio e teor de água (Evdokimov & Losev, 2014; Fortuny et al., 2007; Lam, Russell, Lee, Lam, & Chase, 2012; Tsodikov, Konstantinov, Chistyakov, Arapova, & Perederii, 2016). Pode de ser necessário a adição de componente iónico (um sal) que aumente a condutividade da fase aquosa e otimizar a propagação das micro-ondas.

Este processo também pode ser associado a um pré-tratamento de congelação-descongelação para aumentar a sua eficiência, na medida em que os cristais de gelo, tendo um volume molar muito superior ao da água tendem a perturbar a organização da matéria coloidal que já não se reorganiza da mesma forma na fase de descongelação (Rajaković & Skala, 2006).

2.4.3.5 Extração com solventes

Neste método um solvente apolar é utilizado para extrair o óleo das lamas oleosas, sendo o solvente recuperável e reutilizável (Ubani, O. ; Atagana, H.I. ;Thantsha, 2013).

Em geral, as lamas apresentam conteúdos médios (em% do peso) de 10-56% de matéria oleosa, 30-85% de água e 13-46% de partículas. A matéria oleosa (fração orgânica) é composta por hidrocarbonetos incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), compostos de enxofre, compostos fenólicos, mas encontra-se geralmente emulsificada na fase aquosa que contém minerais, sais orgânicos e agentes tensioativos (Mazlova, 1999).

Os solventes selecionados são sempre imiscíveis com água mas podem apresentar algumas diferenças de estrutura e polaridade que podem influenciar a eficiência do processo e a composição do material extraído. Os solventes utilizados podem ser, por exemplo, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, diclorometano, metiletilcetona, acetato de etilo, tolueno, éter etílico ou gás liquefeito de petróleo (G. Hu, Li, & Hou, 2015; G. Hu et al., 2013).

Neste processo, o material que se pretende fracionar é misturado com o solvente de extração e sujeito a alguma forma de agitação para promover a dissolução dos componentes apolares no solvente. Como a densidade dos solventes apolares é inferior à da água, quando esta mistura é deixada em repouso o solvente orgânico com os compostos nele dissolvidos tende a migrar para a superfície enquanto a fase aquosa e os componentes sólidos tendem a acumular-se na parte inferior do sistema. De seguida as fases líquidas imiscíveis são separadas por decantação e algumas impurezas sólidas em suspensão poderão ser eliminadas por centrifugação ou filtração. Se o material inicial contiver uma grande quantidade de sólidos insolúveis nas fases líquidas estes poderão ser separados também por decantação. A fase orgânica (solvente apolar + componentes dissolvidos) passa então a um sistema de destilação no qual é recuperado o solvente orgânico e obtendo-se o óleo dissolvido que poderá ainda ser submetido a algumas operações de purificação nomeadamente a eliminação de resíduos de água ou de sólidos suspensos. O solvente recuperado é liquefeito através de um compressor e de um sistema de arrefecimento, sendo injetado novamente, no reator (coluna inicial), recomeçando o ciclo do processo (AERCO, 1995). A fase aquosa e os resíduos sólidos separados têm que ser canalizados para processos de tratamento ou remediação apropriados. Caso tenha um teor de carbono apropriado o resíduo sólido poderá ainda ser considerado viável para valorização energética.

Na Figura 2.16 representa-se esquematicamente um processo de extração com solvente aplicado à recuperação de compostos apolares a partir de resíduos oleosos (Kislik, 2012).

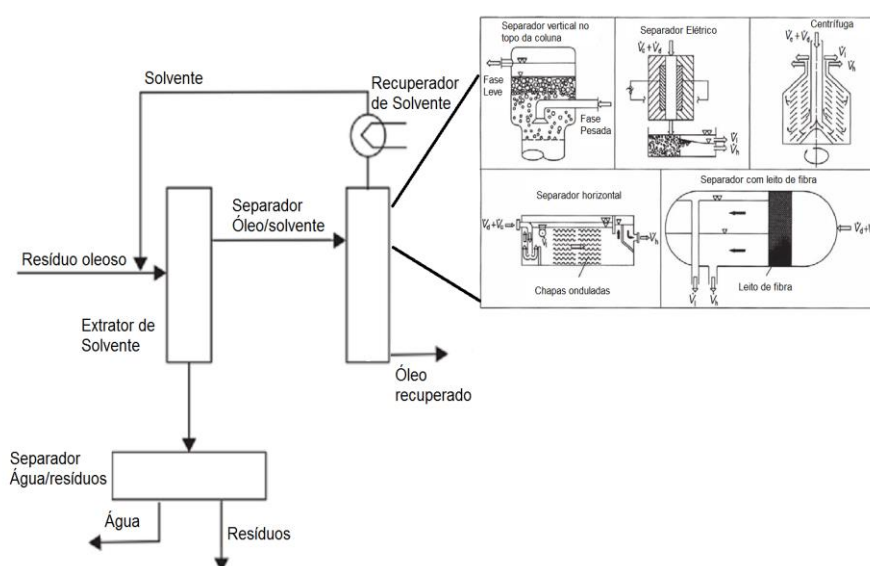


Figura 2.16: Exemplo de processo simplificado de extração com solventes
(adaptada de Kislik, 2012)

A extração por solventes tem a vantagem de permitir a recuperação de compostos orgânicos semi-voláteis e não-voláteis pois o princípio de operação é a sua solubilidade no solvente e não o seu ponto de ebulição. Para que o processo seja eficiente é necessário assegurar uma boa mistura entre os resíduos oleosos e o solvente de extração bem como uma boa separação entre a fase orgânica e a fase aquosa.

O tipo de solvente utilizado, a sua concentração e a temperatura de extração são variáveis que afetam a rentabilidade do processo bem como a composição e qualidade do óleo recuperado (Liang, Zhao, Du, Li, & Hou, 2014).

O elevado custo de alguns solventes pode ser um fator limitante, mas que é ultrapassável se a sua recuperação e reciclagem forem eficientes. Trata-se de uma tecnologia que pode ser utilizada numa escala industrial e que em algumas condições permitiu uma taxa de recuperação de hidrocarbonetos entre 70 e 90% (J. Hu et al., 2017; Nagggar, Saad, Kandil, & Elmoher, 2010; Taiwo & Otolurin, 2009).

O processo de extração pode ainda ser melhorado em combinação com outros métodos como por exemplo os ciclos de congelação e descongelação que auxiliam a quebra de estruturas coloidais e emulsões estáveis, contribuindo assim para um melhor contacto entre o solvente de extração e o resíduo oleoso (G. Hu et al., 2015).

2.4.3.6 Ciclos de congelação-descongelação

As lamas oleosas contêm naturalmente ou por incorporação, compostos tensioativos que visam facilitar a dispersão destes resíduos oleosos em água de forma a melhorar a limpeza de depósitos e tanques de armazenamento durante as operações de lavagem (Fountoulakis et al., 2009; Khan, Sarkar, Zeb, Yi, & Kim, 2017).

Estas misturas de água e óleos são habitualmente sujeitas a um pré-tratamento de centrifugação para separar óleos e água mas a presença deste tipo de aditivos favorece a formação de emulsões estáveis entre os óleos, água e alguns sólidos (Islam, 2015). Estes componentes dificultam a separação de fases quer por centrifugação quer durante a extração com solventes pelo que, a utilização de técnicas que auxiliem a desestabilização destas matérias emulsificadas, pode contribuir para melhorar a eficiência de outros processos de tratamento ou constituir, por si só, um processo de fracionamento de resíduos oleosos.

Os ciclos de congelação-descongelação (*Freeze/Thaw*), permitem desagregar material emulsificado e em suspensão pois como os cristais de água têm um volume molar muito superior ao da água líquida quando se organizam em estrutura cristalina tendem a perturbar e destruir outras estruturas organizadas, como as micelas água-óleo formadas na presença de tensioativos. Quando o resíduo congelado é descongelado lentamente e sem homogeneização mecânica não existem condições favoráveis à reformação dessas micelas pelo que os diferentes componentes (sólidos, líquidos polares e líquidos apolares tendem a dispor-se em fases separadas de acordo com a respetiva densidade.

Em regiões como os Estados Unidos, e Canadá, e no Norte da Europa, onde se atingem facilmente e regularmente temperaturas negativas durante o Inverno este processo pode ocorrer naturalmente em reservatórios ou depósitos onde se armazenam estas lamas mas, em países com temperaturas ambientes mais elevadas mesmo de Inverno, este processo pode ser reproduzido artificialmente, submetendo as lamas a temperaturas iguais ou inferiores a $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante tempo suficiente para que ocorra a completa congelação da água contida na mistura; posteriormente o resíduo congelado é aquecido lentamente até à temperatura ambiente, sem qualquer tipo de agitação mecânica, de forma a favorecer a separação de fases (Jean, Lee, & Wu, 1999).

A Figura 2.17 mostra a diferença entre uma lama oleosa com elevada percentagem de água, e o produto obtido após um ciclo de congelação e descongelação desta mesma lama.

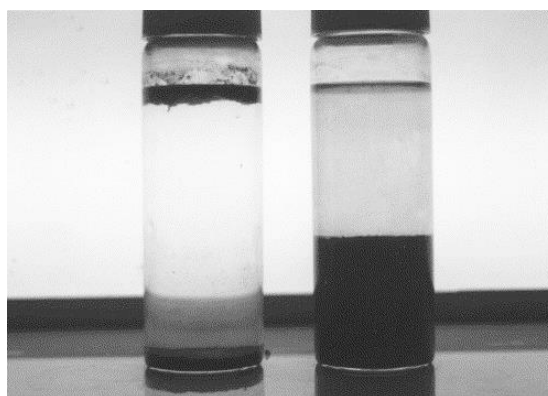


Figura 2.17: Aspeto de uma amostra de lama oleosa antes e depois de um ciclo de congelação-descongelação

A imagem da direita corresponde à lama original e a imagem da esquerda ao resultado após o processo).
(adaptado de Jean et al., 1999)

Como foi referido, para algumas lamas os ciclos de congelação-descongelação são suficientes para produzir uma separação de fases eficiente mas para outras lamas este processo é usado como um pré-tratamento em associação com outra técnica que favoreça a separação dos componentes da lama como é o caso da eletrofloculação (Jean, Chu, & Lee, 2001), da irradiação com micro-ondas (Rajaković & Skala, 2006), da irradiação com ultrassons (J. Zhang et al., 2012) ou da extração com solventes (G. Hu et al., 2015) .

2.4.3.7 Destilação

A destilação é um processo de fracionamento de compostos com diferentes pontos de ebulição, que é utilizado em diferentes indústrias, nomeadamente na indústria da refinação petrolífera.

O processo de destilação do petróleo, descrito e patenteado em maio de 1923 por Vincent T. Gilchrist é um exemplo de um processo industrial de fracionamento de uma mistura complexa (o crude) nos seus diferentes componentes gasosos, líquidos e sólidos, por destilação fracionada (Gilchrist,

1923). As colunas de destilação das refinarias de petróleo dos dias de hoje (Figura 2.18) operam segundo parâmetros (pressão, temperatura na coluna de destilação e controlo de vapor) que são controlados e estudados com grande precisão, uma vez que podem provocar alterações no rendimento da produção e na qualidade dos produtos obtidos (Fahim, A. Moahmed; Al-Sahhaf, Taher A.; Elkilani, 2010).



Figura 2.18: Exemplo de uma coluna de destilação de crude de uma refinaria

(adaptado de https://www.eia.gov/Energyexplained/index.cfm?page=oil_refining#tab2, acedido em 3.05.2016))

A refinação do crude através do processo de fracionamento por destilação (Figura 2.19) permite isolar diversas frações homogéneas que constituem os produtos derivados do petróleo e que são todos valorizáveis em diferentes aplicações, justificando portanto a energia gasta na destilação e noutros processos das refinarias (Bonfils et al., 2000). A aplicação de processos de destilação no tratamento de resíduos oleosos com elevado teor de água e de componentes minerais pode não ser economicamente viável se a energia gasta na destilação de água não for compensada pelo valor comercial dos óleos recuperados. No entanto, em lamas com elevado teor de óleo, este processo pode ter algum potencial na separação de óleos, fases aquosas e sólidos em suspensão pois a energia térmica fornecida à mistura, desestabiliza emulsões e estruturas coloidais, permitindo a separação dos componentes destiláveis (voláteis e semi-voláteis) dos componentes não destiláveis e simplificando os processos de valorização de cada uma dessas fases.

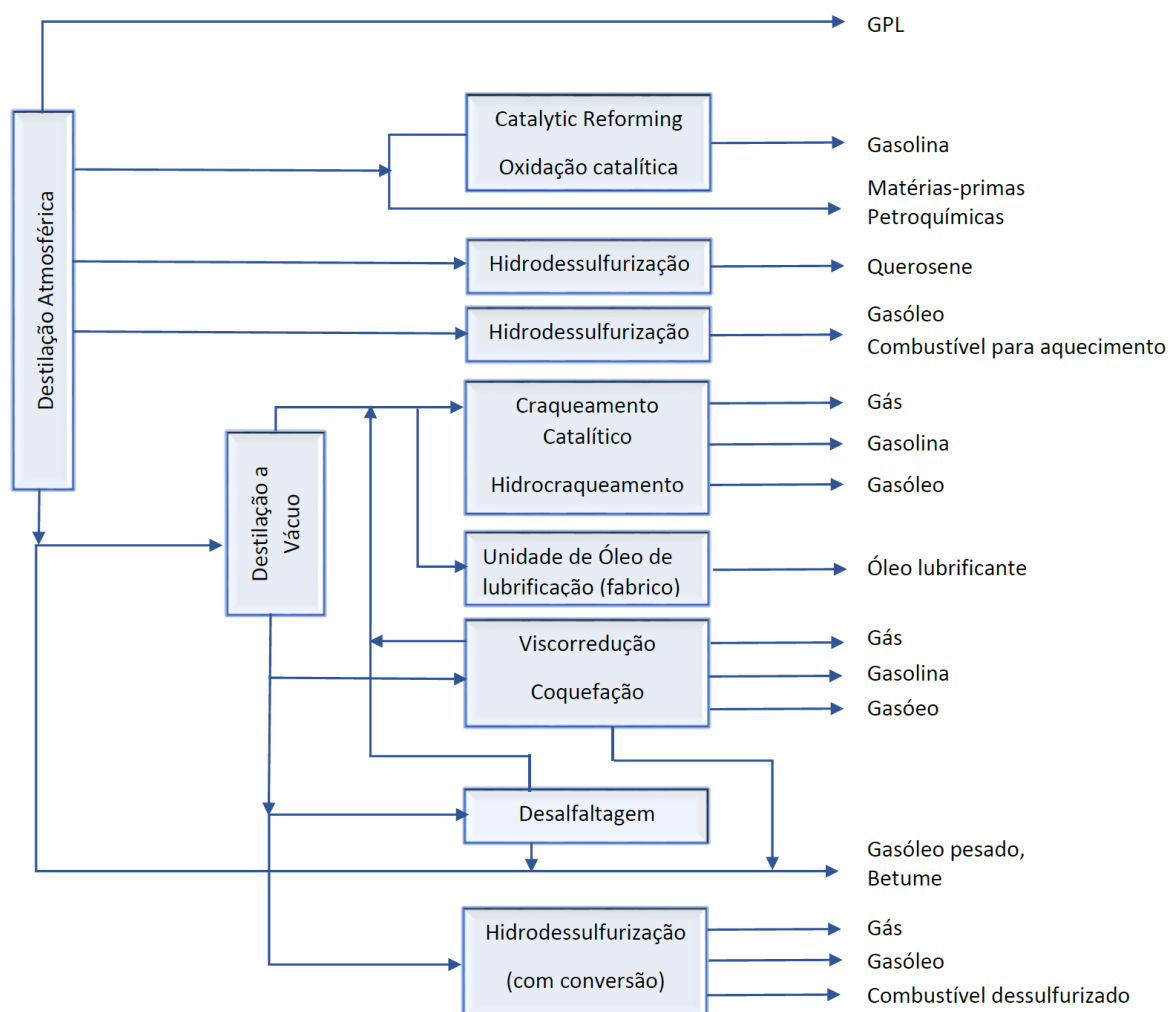


Figura 2.19: Fracionamento de crude por destilação à pressão atmosférica
(adaptado de Bonfils et al., 2000)

2.4.3.8 Pirólise

A pirólise é a degradação térmica de materiais orgânicos, na ausência de oxigénio. Neste processo a estrutura dos diferentes compostos é desestabilizada pela energia térmica fornecida que é suficiente para perturbar a estabilidade de ligações covalentes, num processo também designado por clivagem termoquímica. Os produtos primários do processo de pirólise são iões, radicais e moléculas neutras com um baixo número de átomos componentes que são formados na fase de aquecimento até se atingirem as temperaturas máximas do processo, que se situam tipicamente na gama entre 350 °C a 700 °C. Numa segunda fase do processo, a mistura reacional arrefece progressivamente e os produtos primários sofrem reações secundárias de condensação, recombinação e rearranjo, para formar tendencialmente estruturas neutras e, portanto, mais estáveis. Ocorre alguma oxidação devido ao oxigénio presente nos materiais de partida, na forma de água ou de oxigénio estrutural ligado a outros elementos orgânicos ou inorgânicos. Os produtos finais da pirólise são compostos gasosos, líquidos e

sólidos, cujas proporções relativas dependem da composição inicial e dos parâmetros reacionais utilizados, tais como pressão, temperatura e tempo de residência. A fração sólida consiste principalmente em cinzas e carbono (carvão ou coque), a fração líquida, também chamada de óleos pirolíticos, ou bio-óleo, é uma mistura complexa de componentes aromáticos e alifáticos oxigenados sendo a fração gasosa também combustível, composta por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , e outros hidrocarbonetos (Costa, 2006; Lora et al., 2012).

Para além dos parâmetros referidos anteriormente, a velocidade de aquecimento e de arrefecimento, o tipo de atmosfera e a utilização de catalisadores, influenciam também o rendimento e os produtos de pirólise (Luengo, Felfli, & Bezzon, 2008).

O processo de pirólise pode classificar-se em três categorias principais: convencional (ou lenta), rápida e *flash*, dependendo das condições de operação. A pirólise lenta utiliza as temperaturas mais baixas (até 600 °C) e as velocidades de aquecimento também mais baixas (0,1 a 1 °C/s), o que se traduz em tempos de residência relativamente elevados (5 a 30 min). Na pirólise rápida utilizam-se temperaturas mais elevadas (entre os 580 °C e 950 °C), e velocidades de aquecimento na gama de 10 °C/s e 200 °C/s, o que reduz o tempo de residência para valores entre 1s a 10s. No caso da pirólise “*flash*” utilizam-se as temperaturas de reação mais elevadas (entre 450 °C e 1000 °C) e os tempos de residência mais curtos (menos de 1 s). Em qualquer destas condições pretende-se maximizar a produção de produtos líquidos, mas a sua composição bem como o rendimento de produtos gasosos, líquidos e sólidos, são fortemente influenciados por estas diferentes opções experimentais (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012).

Alguns autores consideram ainda outros tipos de pirólise: a ultra-rápida (com temperaturas de operação mais elevadas, e a pirólise realizada com atmosfera modificada que não inclui a injeção de um gás inerte como o azoto mas sim a utilização de pressão reduzida ou de gases reativos como o hidrogénio ou o metano (Luengo et al., 2008).

A Figura 2.20 esquematiza de uma forma simples a sequência do processo, num reator de leito fluidizado.

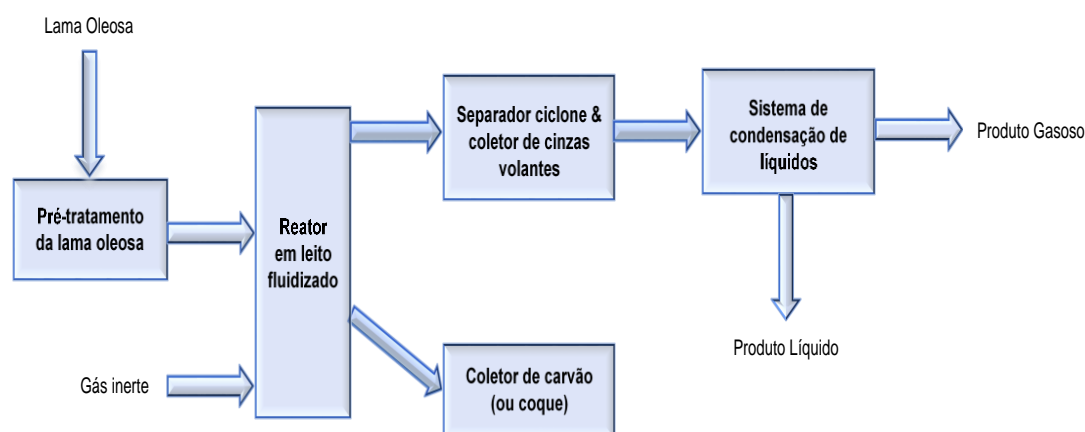


Figura 2.20: Fluxograma de um processo de pirólise de lamas oleosas num reator de leito fluidizado.

A energia necessária para o aquecimento do reator de pirólise pode ser obtida por combustão dos resíduos carbonosos que se acumulam no leito fluidizado, nomeadamente quando a matéria-prima é mais resistente à clivagem térmica, favorecendo a formação de produtos sólidos que podem acumular-se no leito influenciando todo o processo (Figura 2.21).

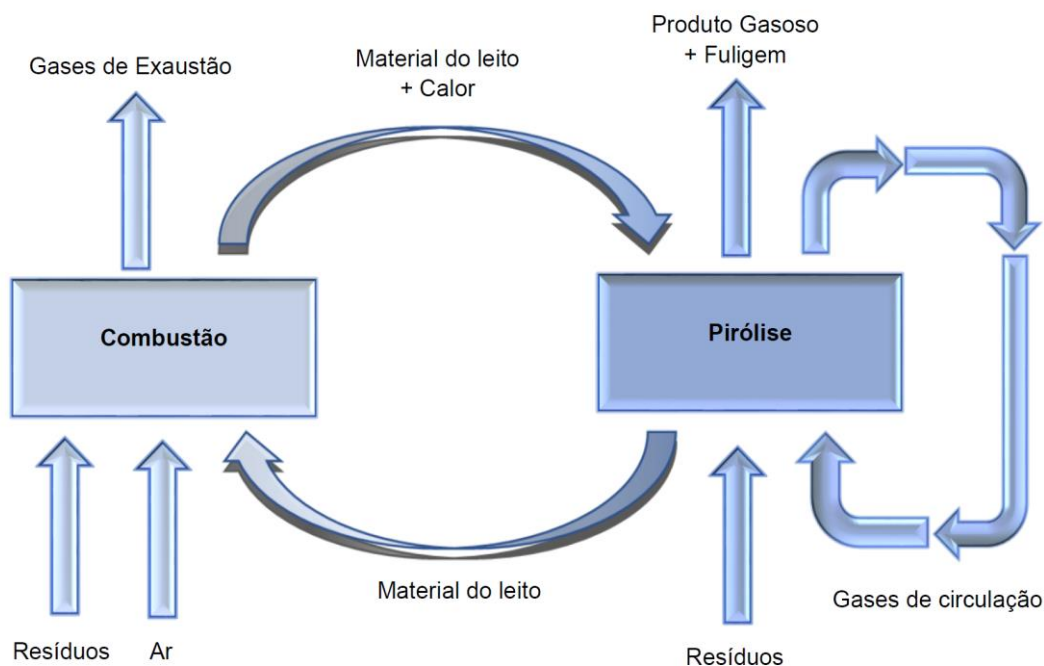


Figura 2.21: Esquema de pirólise em leito fluidizado com combustão dos resíduos carbonosos acumulados no leito

(adaptado de Habl et al., 2017)

Esta abordagem foi utilizada na pirólise de resíduos poliméricos tendo-se obtido uma elevada eficiência de conversão e temperaturas de operação entre 400 e 700 °C (Habl, Frohner, Tondl, & Pfeifer, 2017).

A co-pirólise de diferentes tipos de matérias-primas ou resíduos pode melhorar a eficiência do processo mais eficiente e permite utilizar resíduos que de outra forma não seriam valorizados energeticamente (S. Cheng et al., 2016; Garcia-Pérez, Chaala, & Roy, 2002; G. Hu, Li, Zhang, & Li, 2017).

A pirólise de lamas de ETAR para recuperação de energia e carbono orgânico tem sido estudada por diferentes autores; ainda que a eficiência energética do processo possa não ser favorecida pela presença de quantidades significativas de água e componentes minerais, é possível decompor a lama em produtos gasosos, líquidos e sólidos, e utilizar aqueles que têm poder calorífico para assegurar as necessidades energéticas do processo (M. K. Hossain, Strezov, & Nelson, 2009).

O processo de pirólise tem sido aplicado a lamas oleosas e resíduos de petróleo para a obtenção de um bio-óleo combustível e de gás de síntese (Q. Huang et al., 2015; D. C. Silva et al., 2017).

As lamas oleosas têm um potencial de conversão eficiente em produtos de elevado poder calorífico pois apresentam geralmente teores de carbono bastante superiores aos das lamas de ETAR (B. Lin, Wang, Huang, & Chi, 2017; W. Ma et al., 2017).

As lamas com elevado teor de água têm que ser submetidas a um pré-tratamento de centrifugação ou secagem, de forma a remover o excesso de água que iria criar um ambiente demasiado oxidante e alterar a composição e proporção dos produtos formados, com um efeito negativo no seu poder calorífico (Schmidt & Kaminsky, 2001; Z. Wang, Guo, Liu, & Cao, 2007).

O rendimento de bio-óleo de pirólise e a sua qualidade como combustível podem ser melhorados utilizando catalisadores que influenciam a extensão da decomposição térmica e a eficiência da eliminação de oxigénio e outros heteroátomos, favorecendo ligações entre átomos de carbono e de hidrogénio; exemplos desses catalisadores são hidróxidos como KOH ou NaOH, carbonatos como K_2CO_3 ou Na_2CO_3 , cloretos como KCl ou NaCl, ou ainda diferentes catalisadores organometálicos (J. Shie, Lin, Chang, Lee, & Wu, 2003).

2.4.3.9 Gaseificação

A gaseificação define-se como um processo de conversão termoquímica de um material carbonoso sólido ou líquido num combustível gasoso (gás de síntese), mediante a sua oxidação parcial, a temperaturas elevadas (entre 600 °C e 1200 °C) e pressão atmosférica ou superior. Este processo utiliza um agente oxidante que pode ser ar, vapor de água, oxigénio ou uma mistura destes, mas em quantidades insuficientes para promover a oxidação total da matéria-prima (Lora et al., 2012). Existem processos de gaseificação

O gás de síntese é mistura gasosa de monóxido de carbono e hidrogénio, contendo também quantidades variáveis de dióxido de carbono, metano e outros gases hidrocarbonetos; outros produtos do processo são compostos líquidos à temperatura ambiente (condensados) e carvões. O gás de síntese pode utilizar-se diretamente em processos de combustão ou ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de diversos combustíveis líquidos ou gasosos, como hidrogénio, metanol, etanol e outros álcoois mas também parafinas, *diesel*, querosene e gasolina (Jiménez-García & Maya-Yescas, 2015; Kocer, Yaka, & Gungor, 2017; Lee, Reddy, Jung, Yang, & Moon, 2014; Xin, Cao, Yuan, & Wang, 2017).

A Figura 2.22 representa esquematicamente um processo de gaseificação em leito fluidizado, numa escala semi-industrial, incluindo: a) o sistema de alimentação; b) o reator tubular de leito fluidizado; c) os permutadores de calor para arrefecimento dos produtos primários; d) o separador ciclónico para remoção de partículas de carvão e cinzas e e) o sistema de arrefecimento dos gases permanentes e recuperação de condensáveis.

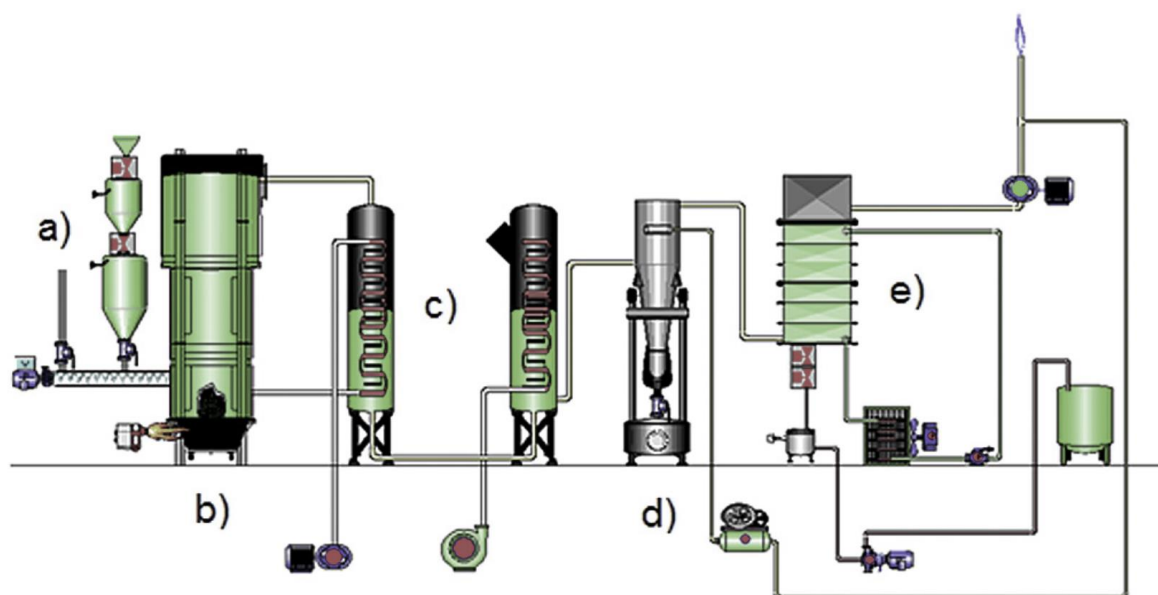


Figura 2.22: Representação esquemática do processo de gaseificação

(adaptada de Couto et al., 2017)

O processo de gaseificação tem vindo a ser utilizado para a valorização de biomassa lenhocelulósica e diversos resíduos (Couto, Silva, Monteiro, Rouboa, & Brito, 2017; Feihong Guo & Zhong, 2017; E. Monteiro et al., 2017; Sikarwar, Zhao, Fennell, Shah, & Anthony, 2017) misturas de biomassa e carvões ou outros aditivos (Jeong, Hwang, Park, & Hwang, 2017; Pinto, André, Carolino, & Miranda, 2014), combustíveis derivados de resíduos (CDR) (Dalai, Batta, Eswaramoorthi, & Schoenau, 2009; Hwang et al., 2014), e lamas de efluentes urbanos (Kwak et al., 2006).

A gaseificação de lamas oleosas secas permite obter um gás combustível de elevado poder calorífico pois são materiais de partida com maior teor de carbono do que os materiais lenho celulósicos. A seleção das condições operacionais adequadas e a mistura das lamas com outras matérias-primas permitem modular as características dos produtos de gaseificação podendo aumentar o rendimento do processo (Tyagi & Lo, 2013).

A qualidade do gás de síntese produzido a partir de resíduos ricos em hidrocarbonetos depende fortemente da razão H_2/CO , que por sua vez pode ser otimizada para cada material através de modificação de variações de taxas de aquecimento (de 4 a 19 K/s) e tempos de contacto. Verificou-se que o parâmetro mais importante na produção de gás de síntese é a razão H_2/CO e que os melhores rendimentos se obtêm na ausência de oxigénio. (Moltó, Barneto, Ariza, & Conesa, 2013). Estudos mais recentes de co-gaseificação de misturas de lamas de hidrocarbonetos e carvão fóssil visaram avaliar o efeito da combinação de matérias-primas no rendimento do processo e nas propriedades dos produtos obtidos. Observou-se que a adição de carvão de 10% foi a mais favorável para a obtenção de um maior rendimento de produto sólido (Xu, Zhang, Liu, Zhao, & Li, 2014).

3.1 Introdução

O uso de combustíveis fósseis tem sido progressivamente reduzido com o aumento do consumo de combustíveis alternativos (EIA, 2016). A utilização de outras formas de energia renovável e a adoção de políticas que promovem a eficiência energética são também responsáveis pela diminuição do consumo deste tipo de combustíveis não renováveis (Directiva 2009/28/CE, 2009; Resolução do Conselho de Ministros n.º 20/2013, 2013). As razões invocadas para reduzir o uso de combustíveis fósseis, prendem-se com a implementação de uma política energética mais sustentável e a diminuição das emissões de gases com efeito de estufa, associadas às alterações climáticas globais (Directiva 2009/28/CE, 2009). No entanto, a utilização de combustíveis fósseis continua a ser a forma predominante de assegurar as necessidades energéticas do sector dos transportes e à sua produção, processamento, distribuição e utilização final correspondem emissões consideráveis de compostos de elevada toxicidade e baixa degradabilidade que geram impactos consideráveis no meio ambiente (Fernández-González et al., 2017; Giusti, 2009). A título de exemplo citam-se como resíduos deste sector as lamas oleosas produzidas quer nas diversas etapas de exploração de petróleo, transporte e refinação quer em diferentes pontos da rede de distribuição de combustível (Bhattacharyya & Shekdar, 2003; G. Hu et al., 2013).

Estas lamas ricas em hidrocarbonetos são consideradas resíduos perigosos, classificados no subcapítulo 05 01 (lamas e resíduos sólidos, com componentes de hidrocarbonetos) na lista de resíduos (LER) (Decisão da Comissão Europeia (2014/955/UE), 2014)(Parlamento Europeu e do Conselho, 2008) e cuja manipulação e tratamento segue fluxos e legislação específica. Por este motivo há um crescente interesse no desenvolvimento de novas tecnologias para remediação ou valorização deste resíduo (G. Hu et al., 2013; Mazlova, 1999).

O fluxo destes resíduos é regional, e diversas empresas estão licenciadas pela APA para a sua recolha e pré-tratamento para separar água e componentes minerais de forma a obter um óleo mineral bruto que é enviado para a SOGILUB/ECOLUB. Esta entidade é responsável pela sua refinação final de forma a obter óleos reciclados comercializáveis. Os pontos de recolha e tratamento deste tipo de resíduos encontram-se distribuídos pelo país de forma a dar resposta e tratamento adequado de acordo com a legislação em vigor. A Figura 3.1 ilustra os pontos de recolha que naturalmente existem em maior número nas regiões mais populosas.



Figura 3.1: Pontos de recolha de óleos usados (não alimentares)

Nestes locais as lamas com elevado teor de água são sujeitas a um processo de flotação/decan-
tação, seguido de uma centrifugação horizontal (três fases), com o objetivo de separar a fase rica em
óleo da fase aquosa, a qual é posteriormente tratada como um efluente aquoso em ETAR industrial.
Na Figura 3.2 representa-se de forma simplificada a sequência de tratamentos aplicada às lamas de
hidrocarbonetos.

As unidades de tratamento recuperam os óleos e lamas, separando-os dos efluentes aquosos
através de métodos físicos como a centrifugação, a decantação e a flotação.

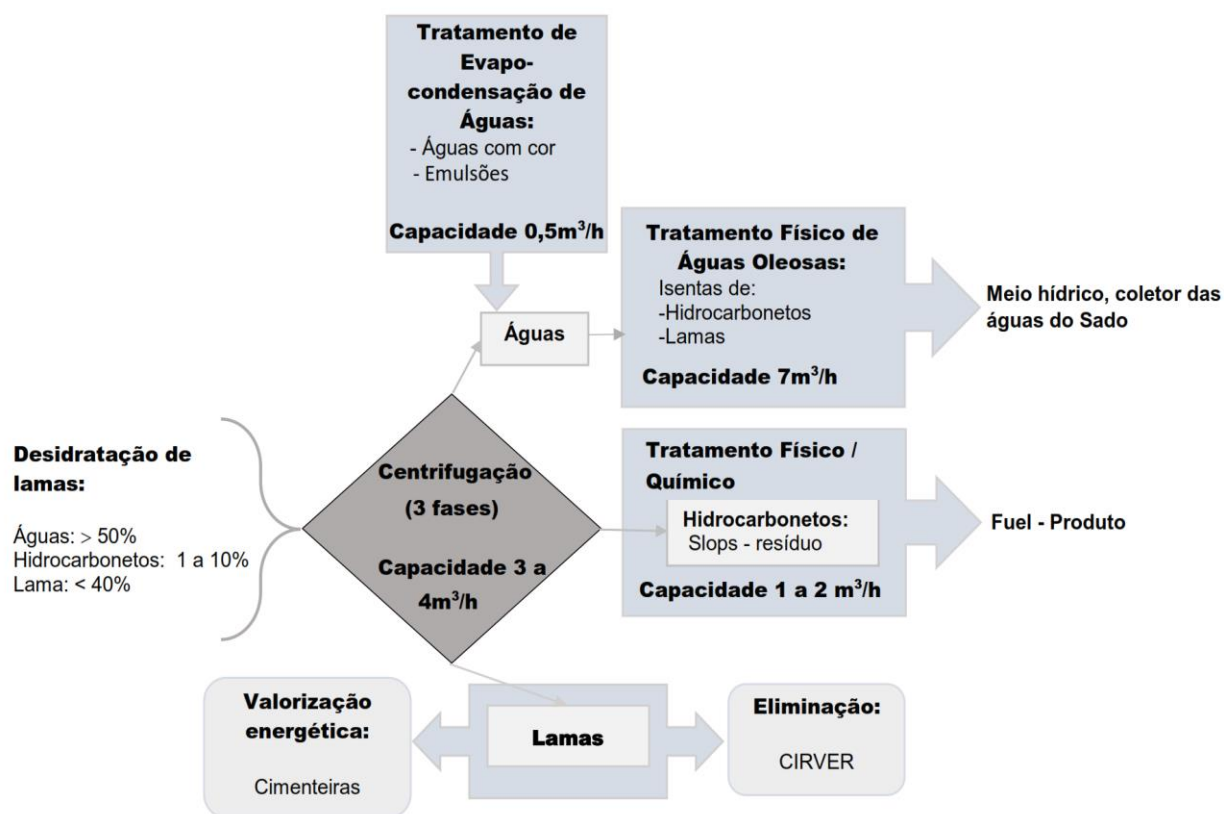


Figura 3.2: Representação esquemática do processo de tratamento de lamas
(Adaptada da apresentação das unidades de tratamento da empresa Carmona S.A.)

No processo de centrifugação a força centrífuga aplicada ao produto que entra na cuba (Figura 3.3), projeta as partículas sólidas, (areias, fragmentos de vidro, metal, etc.) contra a parede da cuba sendo arrastadas para o exterior pelo parafuso sem fim.

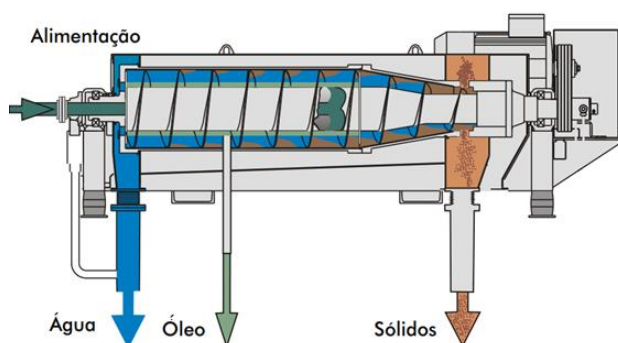


Figura 3.3: Representação esquemática do funcionamento de uma centrífuga de três fases
(adaptado do catálogo da HILLER GmbH)

A mistura água:óleo é também separada com base na diferença de densidades fluindo o óleo na região mais próxima do eixo do parafuso e a água na zona mais próxima das paredes da cuba o que

permite a separação destas fases por decantação. A eficiência do processo depende de fatores como fluxo do produto e das suas características bem como do passo e velocidade diferencial do parafuso (Gleiss, Hammerich, Kespe, & Nirschl, 2017; HILLER, n.d.). O efluente aquoso resultante contém ainda uma quantidade significativa de contaminantes orgânicos e inorgânicos, dissolvidos ou micro-emulsificados pelo que terá ainda que ser tratado por evapo-condensação e tratamentos físicos antes de poder ser descarregado na unidade coletora.

O centro de Investigação e Desenvolvimento do Instituto de Petróleo Colombiano, implementou um sistema de tratamento contínuo de resíduos de refinarias que envolve a implementação de diversos tipos de tratamento no sentido de evitar a sua deposição ainda que temporária em lagoas de estabilização (Echeverría, Monsalve, & Vidales, 2002).

Este processo utiliza algumas operações unitárias idênticas às utilizadas nas unidades de tratamento portuguesas, como a flotação, decantação e centrifugação, mas associa outros procedimentos como a desidratação eletrostática ou a biodegradação com o intuito de acelerar processos de remediação e aumentar a sua eficiência (Figuras 3.4 e 3.5)

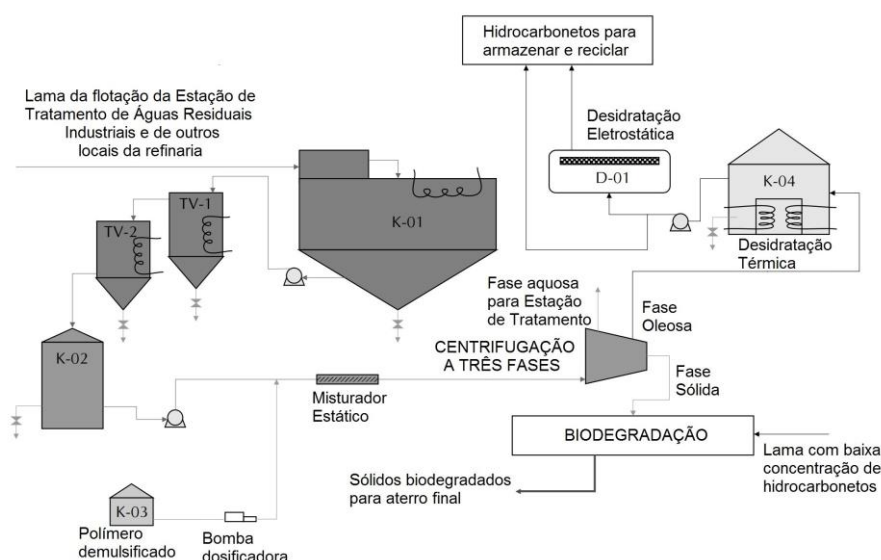


Figura 3.4: Esquema de estação de tratamento de resíduos de hidrocarbonetos

(adaptado de (Echeverría et al., 2002))

Em particular a centrifugação a três fases (Figura 3.5) foi otimizada, no estudo de Echeverría e colaboradores, de forma a maximizar a homogeneidade das fases obtidas, reduzindo a concentração de hidrocarbonetos na fase aquosa e a presença de sólidos na fase oleosa a valores inferiores a 2 e 5% respetivamente.

No entanto, o processo gera uma fase oleosa sólida que ainda contém 15 a 40% de hidrocarbonetos e que requer uma elevada taxa de diluição com lamas isentas de hidrocarbonetos, para que possa ser remediada por biodegradação (Echeverría et al., 2002). Esta solução acarreta uma dispersão

de componentes xenobióticos no meio ambiente, não constituindo uma forma mais sustentável de assegurar a remediação destes resíduos.

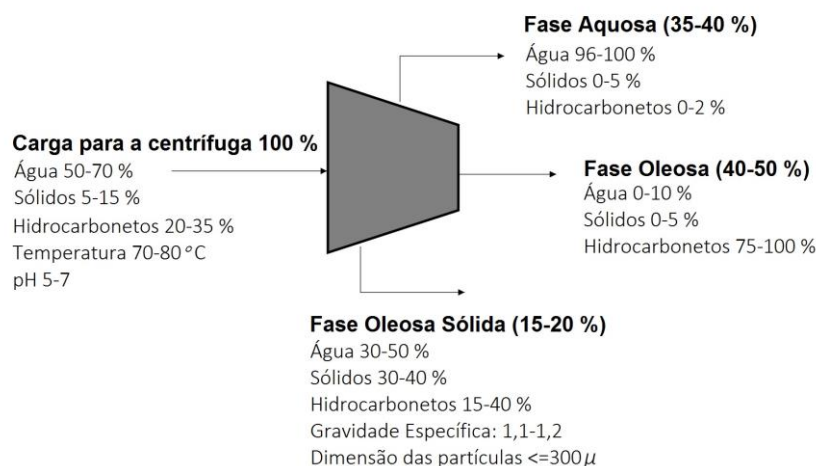


Figura 3.5: Esquema detalhado da centrifugação a 3 fases e respetivas características dos produtos iniciais e obtidos após centrifugação

(adaptado de (Echeverría et al., 2002))

O tratamento de resíduos perigosos deve utilizar metodologias tecnicamente eficientes que minimizem os custos operacionais e reduzam o impacto ambiental (L. J. da Silva, Alves, & de França, 2012; Islam, 2015; Rabbani, Heidari, Farrokhi-Asl, & Rahimi, 2018; Unnisa & Hassanpour, 2017).

A lei portuguesa define as operações autorizadas para a gestão e tratamento dos resíduos, controla as entidades certificadas para o efeito (APA, 2009; Decreto-Lei n.º 73/2011, 2011) e impõe limites para a sua incineração e deposição em aterro, no que diz respeito às emissões de gases poluentes e componentes tóxicos da lixiviação, de forma a, e passamos a citar, “reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, a fim de alcançar um elevado nível de proteção do ambiente no seu todo (...)” Decreto-Lei n.º 85/2005 de 28 de abril, alterado pelo decreto-lei nº 127/2013 de 30 de agosto.

Tendo as lamas de hidrocarbonetos elevados teores de água e cinzas, a sua valorização por incineração também implica alguma diluição com outros resíduos de forma a que estes parâmetros sejam mais adequados (C.-T. Li, Lee, Mi, & Su, 1995). A presença de elevados teores de hidrocarbonetos nestas lamas justifica o interesse no seu tratamento por incineração, mas esta é uma operação à qual estão associadas emissões significativas e não é considerada uma forma avançada de valorização energética de biomassa ou resíduos (L. J. da Silva et al., 2012; Hinshaw & Trenholm, 2001; Jing, Luan, Han, Chen, & Wang, 2012).

A deposição em aterro é o destino final mais desaconselhado para qualquer tipologia de resíduos, mas no caso dos resíduos perigosos os custos associados à deposição são elevados e o número de locais de deposição é reduzido (Mansur, 2015). A compostagem de lamas oleosas com

diferentes proporções de resíduos verdes triturados, foi testada, como alternativa à deposição em aterro, tendo como objetivo a recuperação energética e diminuição da quantidade de resíduos a depositar (Fountoulakis et al., 2009). A atual política europeia de gestão de resíduos coloca as operações de eliminação em último lugar na hierarquia das operações de gestão de resíduos, considerando como prioritárias as operações de prevenção, preparação para a reutilização, reciclagem e valorização (Cucchiella, D'Adamo, & Gastaldi, 2017; Lausset et al., 2017).

Assim o desenvolvimento de processo integrados e eficientes que garantam a eficiente recuperação dos recursos materiais e energéticos contidos nos resíduos é essencial para a implementação destas políticas focadas na reclassificação dos resíduos como recursos endógenos e renováveis (Adessi et al., 2018; Bolis, Capón-García, Weder, & Hungerbühler, 2018; Moya, Aldás, López, & Kaparaju, 2017; Leonel J.R. Nunes, Godina, Matias, & Catalão, 2018).

Uma vez que as lamas de hidrocarbonetos são heterogêneas e ricas em componentes pouco biodegradáveis constituem um desafio para o desenvolvimento de métodos adequados para a sua valorização energética e material. Além disso, a adição de surfactantes utilizados para promover a mistura de óleo e água, nas operações de limpeza de depósitos e contentores, dificulta substancialmente a posterior separação destas fases por centrifugação, decantação ou extração com solventes. Por esta razão, após os tratamentos referidos, é possível recuperar algum óleo e uma fase aquosa com baixo teor de hidrocarbonetos. No entanto, obtêm-se igualmente quantidades relevantes de um material emulsificado, muito recalcitrante a processos de separação física (Islam, 2015).

Nas Tabelas 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 apresentam-se os resultados referentes às características de lamas de hidrocarbonetos estudadas por diferentes autores.

Como se pode observar na Tabela 3.1, este tipo de lamas pode apresentar um teor de água de 0,4% e um teor de cinzas de 0,8%, ou seja, tratar-se de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis e não voláteis, perfeitamente integrável num processo de refinação ou apresentar teores de água superiores a 50% ou teores de cinzas superiores a 70%, composições que sugerem a necessidade de pré-tratamentos adequados ao seu fracionamento adicional e desenvolvimento de formas de valorização não energética. Do ponto de vista da sua composição elementar, as lamas oleosas apresentam igualmente alguma heterogeneidade de composição, com teores de carbono compreendido entre 36,3 a 84,2% e teores de oxigénio entre 0,8 e 54,6% (Tabela 3.2). As concentrações mais elevadas de oxigénio correspondem a concentrações elevadas de compostos fenólicos (Marrot, Barrios-Martinez, Moulin, & Roche, 2006) que sendo mais solúveis em água do que os seus congêneres hidrocarbonetos se acumulam nestas lamas por dissolução na água emulsificada. Quando as lamas são desidratadas estes compostos ficam retidos no resíduo seco pois podem apresentar uma baixa volatilidade à temperatura de secagem. A concentração de hidrogénio oscila entre 5,2 e 17,6% sendo um indicador do grau de aromaticidade da fração hidrocarboneto das lamas uma vez que este parâmetro se correlaciona negativamente com a concentração de hidrogénio. As propriedades físicas e químicas da lama são também bastante variáveis, dependendo da sua origem, dos parâmetros operacionais do processo de reciclagem, e das condições de armazenamento (Jean et al., 1999).

Tabela 3.1: Análise imediata de lamas oleosas estudadas por diversos autores, apresentada em base seca.

Humidade (%, tq)	Matéria Volátil (%, bs)	Carbono fixo ^a (%, bs)	Cinzas (%, bs)	Referência
26,0	-	-	11,5	(Al-Futaisi et al., 2007)
17,0	44,7	3,3	52,0	(L. Zhou, Jiang, & Liu, 2009)
29,5	-	-	50,1	(C.-T. Li et al., 1995)
32,6	74,0	9,3	16,7	(L. Qin et al., 2015)
59,9	88,1	3,3	8,6	(Xu, Zhang, et al., 2014)
26,3	31,7	36,7	31,6	(Karayildirim, Yanik, Yuksel, & Bockhorn, 2006)
17,0	-	-	43,2	(J. Liu, Jiang, & Han, 2011)
13,2	-	-	36,1	(Surjosatyo, Ani, Abdullah, & Zahid, 1999)
10,5	86,4	10,4	3,2	(Prithiraj & Kauchali, 2017)
7,6	13,5	9,5	77,0	(S. Cheng, Li, & Yoshikawa, 2015)
20,6	33,0	40,6	26,4	(S. Cheng et al., 2016)
3,2	17,7	13,3	69,0	(Deng et al., 2015)
6,3	60,1	18,9	21,0	(Nazem & Tavakoli, 2017)
92,6	48,0	24,2	27,8	(G. Hu et al., 2017)
22,4	56,5	33,2	10,3	(Q. Zhang et al., 2018)
0,4	68,1	31,1	0,8	

onde tq= tal qual, bs= base seca; ^a calculado por diferença

Tabela 3.2: Composição elementar de lamas oleosas estudadas por diversos autores, apresentada numa base seca isenta de cinzas.

Carbono (%, bssc)	Hidrogénio (%, bssc)	Azoto (%, bssc)	Enxofre (%, bssc)	Oxigénio ^a (%, bssc)	Referência
56,4	9,6	0,1	2,0	31,9	(Al-Futaisi et al., 2007)
67,1	8,7	4,5	0,4	19,3	(L. Zhou et al., 2009)
81,5	13,5	0,0	0,0	5,1	(C.-T. Li et al., 1995)
72,7	5,2	4,1	2,1	15	(L. Qin et al., 2015)
36,3	7,9	0,5	0,7	54,6	(Xu, Liu, Zhao, & Li, 2014)
78,8	11,6	0,8	2,6	6,2	(Conesa, Moltó, Ariza, Ariza, & García-Barneto, 2014)
62,2	5,6	0,2	2,9	29	(J. Liu et al., 2011)
49,5	8,2	0,3	11,1	30,9	(Surjosatyo et al., 1999)
68,4	12,1	2,9	2,1	14,5	(Prithiraj & Kauchali, 2017)
73,4	10,1	0,7	2,3	13,5	(S. Cheng et al., 2015)
77,7	12,0	1,6	2,5	6,2	
72,4	12,0	0,9	1,0	13,7	(S. Cheng et al., 2016)
56,1	6,3	8,2	1,4	27,9	(Deng et al., 2015)
75,1	5,4	1,6	1,8	16,2	(J. Hu et al., 2017)
81,9	10,5	0,3	1,9	5,0	(Bläsing, Nazeri, & Müller, 2014)
42,7	5,4	4,1	1,2	46,6	(Nazem & Tavakoli, 2017)
60,5	17,6	0,1	0	21,8	(G. Hu et al., 2017)
83,9	12,0	0,8	2,1	1,0	(Chang et al., 2000)
84,2	8,2	1,6	5,1	0,8	(Q. Zhang et al., 2018)

onde bssc= base seca isenta de cinzas; ^a calculado por diferença

Os componentes aromáticos incluem alquilbenzenos e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, compostos que contribuem fortemente para a toxicidade destas lamas, pois são considerados agentes carcinogénicos (Mazlova, 1999). Nas lamas com baixa aromaticidade, encontram-se predominantemente hidrocarbonetos alifáticos, que não são geralmente classificados como carcinogénicos mas não deixam de ser ecotóxicos (Varjani, 2017).

Algumas lamas oleosas apresentam quantidades importantes de hidrocarbonetos voláteis enquanto noutras predominam os hidrocarbonetos não voláteis. As distintas características apresentadas pelas lamas acarretam implicações nos métodos de processamento a aplicar às mesmas e às emissões gasosas geradas. Ao caracterizar as lamas por análise imediata, a fração designada como matéria volátil inclui não só os hidrocarbonetos mais voláteis, mas também parte dos hidrocarbonetos semi-voláteis que não contribuem de forma significativa para as emissões gasosas à temperatura ambiente. Assim, alguns autores adotaram uma metodologia de caracterização de lamas na qual determinam a concentração relativa de hidrocarbonetos que podem gerar emissões gasosas à temperatura ambiente, (hidrocarbonetos voláteis) através da perda de massa, a 105 °C, durante 24h, distinguindo-os dos muito voláteis, que se perdem durante a determinação do teor de água e dos hidrocarbonetos não voláteis que se perdem a 550 °C durante 30 min. O teor de sólidos é o resíduo obtido após 30 min a 550 °C e compreende as cinzas presentes na amostra bem como os hidrocarbonetos sólidos com uma baixa pressão de vapor a 550 °C. Como se pode observar na Tabela 3.3, também sob esta perspetiva se observam grandes diferenças na composição de diferentes amostras de lamas, tanto no que se refere aos hidrocarbonetos voláteis que podem ser superiores a 45% ou inferiores a 10% bem como quanto aos hidrocarbonetos não voláteis que se situam numa gama de 14,9 a 90,4%. Esta diversidade de características dificulta a otimização de um único método adequado ao tratamento e valorização de materiais com propriedades tão distintas.

Tabela 3.3: Exemplos de composição de lamas oleosas de outros autores

Teor de água (% , tq)	Teor de hidrocarbonetos voláteis (% , tq)	Teor de hidrocarbonetos não voláteis (% , tq)	Teor de sólidos (% , tq)	Referência
18,1	55,9	23,5	2,6	(Elektorowicz & Habibi, 2005)
18,9	45,8	27,4	7,9	(Taiwo & Otolurin, 2009)
6,8	15,7	73,1	4,4	(J. Hu et al., 2017)
58,9	17,6	14,9	7,5	(Xu, Liu, et al., 2014)
nd	0,7	82,5	16,7	(Naggar et al., 2010)
nd	6,7	90,4	2,9	

O poder calorífico de qualquer resíduo ou matéria-prima é um parâmetro fundamental para avaliar a viabilidade da sua aplicação em processos de produção de energia.

O poder calorífico das lamas oleosas desidratadas é fortemente dependente do repetitivo teor de oxigénio e do seu teor de cinzas, que podem afetar negativamente esta propriedade das lamas, ao

ponto de contrabalançar o contributo positivo da sua fração hidrocarboneto. Tal como para outros resíduos, a componente mineral afeta o poder combustível dos materiais, uma vez que não é oxidável e contribui para as perdas do calor produzido pela fração oxidável. Como se pode observar na Tabela 3.4, algumas lamas apresentam valores de PCI superiores a 25 MJ/kg e valores de PCS superiores a 40 MJ/kg, evidenciando o seu elevado valor combustível. No entanto outras lamas apresentam valores de PCS situados entre 7,9 e 13,9 MJ/kg, ou valores de PCI inferiores a 10 MJ/kg, valores demasiado baixos para que a valorização energética destes materiais tenha interesse. Além da baixa produção de calor estes valores sugerem teores muito elevados de cinzas, que para além do efeito negativo no poder calorífico requerem meios muito eficientes para a sua remoção contínua da câmara de combustão, de forma a evitar outros fenómenos indesejáveis.

Tabela 3.4: Poder calorífico superior e inferior de lamas oleosas de várias origens (base seca)

PCS (MJ/kg)	Referência	PCS (MJ/kg)	Referência
22,1	(J. Hu et al., 2017)	9,4	(S. Cheng et al., 2016)
21,1	(Al-Futaisi et al., 2007)	7,9	(C.-T. Li et al., 1995)
21,5	(S. Cheng et al., 2015)	40,1	(Q. Zhang et al., 2018)
10,5		PCI (MJ/kg)	Referência
17,8	(Prithiraj & Kauchali, 2017)	28,8	(L. Qin et al., 2015)
17,7	(Xu, Liu, et al., 2014)	18,10	(Conesa et al., 2014)
13,9	(Surjosatyo et al., 1999)	17,01	(Deng et al., 2016)
13,9	(Nazem & Tavakoli, 2017)	8,53	(L. Zhou et al., 2009)
43,7	(G. Hu et al., 2017)	8,53	(J. Liu et al., 2011)

Por outro lado, a composição desta fração mineral afeta a fusibilidade das cinzas produzidas na combustão do resíduo, ou seja, afeta o seu comportamento em combustão.

A composição das cinzas é também determinante para avaliar a sua toxicidade e, portanto, qual as formas de estabilização ou deposição que podem ser utilizadas com segurança.

Assim a composição mineral de lamas oleosas tem sido avaliada por diversos autores considerando as concentrações dos macro e microcomponentes presentes acima dos limites de quantificação dos métodos analíticos utilizados (Tabela 3.5). De notar que as concentrações apresentadas são as concentrações nas lamas pelo que estes valores serão mais elevados nas cinzas resultantes da sua combustão.

As lamas oleosas apresentam concentrações elevadas de alguns dos componentes minerais típicos da biomassa (Na, Ca, Mg), que podem resultar da contaminação com partículas orgânicas (Bhattacharyya & Shekdar, 2003) mas sobretudo apresentam concentrações elevadas de Na e de Ca que podem resultar de tratamentos com os respetivos hidróxidos.

Tabela 3.5: Composição mineral de lamas de hidrocarbonetos determinadas por diferentes autores

(Chang et al., 2000; Jasmine and Mukherji, 2015; Marín et al., 2006; Mazlova, 1999; Nazem and Tavakoli, 2017; Rocha et al., 2010; Shen et al., 2016; Zhang et al., 2014; Ze et al., 2016)

Elemento	Gama de valores (mg/kg)	Elemento	Gama de valores (mg/kg)
Ag	n.d	Na	n.d - 10773
Al	64 - 3346	Ni	11,7 - 212
As	<0.01- 48	Mg	95,3 – 4608
B	n.d - 92	Mn	25 – 882
Ba	75 -2343	Mo	1,2 – 29
Bi	53	Pb	3,8-545
Ca	310 - 30017	Se	0,12 - 60
Cd	n.d - 3	Si	0,3 - 21054
Co	n.d - 100	Sr	20 – 5,72
Cr	0,9 – 121,0	V	6 -247
Cu	2,36 – 1108	Tb	28,82
Fe	826 – 34500	Ti	39 – 184,58
K	27,5 - 1096	W	n.d - <50
Hg	n.d – 35,3	Zn	51 – 1312
Li	3	Zr	2,42
Lu	3,08	-	-

O silício (Si) é outro elemento que se destaca como resultado do arrastamento de areias e outros contaminantes minerais durante a recolha e processamento destas lamas (Al-Futaisi et al., 2007). Observam-se também concentrações elevadas de alguns componentes de ligas metálicas como é o caso do ferro (Fe), do cobre (Cu) e do zinco (Zn), o que pode resultar do desgaste de peças integrantes dos equipamentos bem como da oxidação dos materiais dos depósitos e contentores (Islam, 2015; J. Wang et al., 2017).

Destes componentes, o silício e o sódio tendem a provocar uma redução do ponto de fusão das cinzas enquanto o cálcio e o magnésio têm um efeito oposto (Xiong et al., 2018; Yu, Wang, & Li, 2014).

De entre os elementos que contribuem para a toxicidade destes materiais destacam-se o alumínio, o crómio, o chumbo e o mercúrio, que já apresentam concentrações relativamente elevadas em algumas lamas e conferem alguma perigosidade às cinzas resultantes da sua combustão que têm, por isso que ser utilizadas ou armazenadas em condições que previnam a sua dispersão no meio ambiente.

De referir que tal como no caso dos componentes orgânicos, os componentes minerais apresentam gamas amplas de concentração pois a composição qualitativa e quantitativa da fração mineral é também fortemente dependente da origem da lama e das operações a que foi sujeita.

Assim o estudo de métodos alternativos para o fracionamento, pré-tratamento ou valorização destas lamas, tem interessado diversos autores que abordaram esta questão recorrendo a técnicas diversificadas. Os objetivos dos trabalhos realizados incluem o fracionamento das lamas de forma a obter frações homogêneas que possam ser tratadas posteriormente por métodos diferentes ou a valorização integral das lamas por técnicas avançadas que sejam eficientes e sustentáveis.

A eletrocoagulação e a flotação são técnicas de separação física que visam recuperar o óleo emulsionado presente nas águas residuais provenientes quer dos tratamentos das lamas oleosas ou das refinarias (W. Jiang et al., 2017; Ramaswamy et al., 2007). Jiang e colaboradores (2017) referem a recuperação de mais de 90% do óleo emulsionado recorrendo a eletrocoagulação com elétrodos de alumínio. No entanto este processo é dificilmente adaptável à escala industrial devido aos custos com os elétrodos sacrificiais de alumínio que se consomem rapidamente no process. Adicionalmente, não constitui uma opção sustentável uma vez que é geradora de grandes quantidades de efluente contaminado com alumínio. A utilização de surfactantes no processo de flotação, em diversas proporções, bem como o tempo de permanência e a velocidade de agitação, condicionam o rendimento de óleo recuperado como demonstrado por Ramaswamy e colaboradores (2007), tendo conseguido apenas uma recuperação entre 44 e 50% de óleo, mostrando assim que o processo é pouco rentável comparado com outros processos em desenvolvimento.

Por outro lado, as técnicas de separação física, como a centrifugação já utilizada à escala industrial em várias etapas de processamento destas lamas, ou estes processos de coagulação e flotação são dificultados pela presença dos agentes tensioativos adicionados às águas de lavagem de tanques e depósitos, com o objetivo de promover a emulsificação dos óleos e seus componentes na fase aquosa. Estes agentes utilizados para garantir uma boa limpeza dos locais de armazenamento de petróleo e derivados tornam extremamente difícil a separação destas lamas por processos meramente físicos pelo que outras técnicas têm sido exploradas (Cambiella, Benito, Pazos, & Coca, 2006).

A quebra da emulsão água-óleo por ciclos de congelamento/descongelamento foi demonstrada numa escala laboratorial mas a sua adaptação a uma escala industrial apresenta dificuldades pois a congelação de grandes volumes de lamas tem custos significativos e requer instalações de grande dimensão (Pazoki & Hasanidarabadi, 2017).

A extração com solventes para recuperação da fração de hidrocarbonetos solúveis em solventes apolares foi abordada por diferentes autores que utilizaram metiletilcetona (MEK), gás de petróleo liquefeito (LPG), hexano, xileno, querosene ou acetato de etilo (Liang et al., 2014; Taiwo & Otolurin, 2009; Zubaidy & Abouelnasr, 2010). A extração com solventes purificados pode ser difícil de adaptar a uma escala industrial dada a quantidade de lamas a tratar e custo do solvente necessário. Ao utilizar combustíveis como o querosene ou frações do processo de refinação como o gás de petróleo liquefeito pretende-se naturalmente reduzir os custos do processo, mas a composição das lamas nem sempre é

adequada a este processo. A presença dos agentes tensioativos pode provocar a formação de emulsões persistentes entre as lamas e os solventes de extração, dificultando a sua separação. A presença de frações elevadas de sólidos inertes insolúveis no solvente de extração pode dificultar as operações de transferência de massa e requerem passos adicionais de separação por decantação ou filtração.

Quando possível, a combustão, pirólise ou gaseificação podem constituir alternativas para a valorização energética destes resíduos sem recorrer ao seu fracionamento prévio (S. Cheng et al., 2016; Shen, Chen, Wang, Ge, & Chen, 2016; J. L. Shie, Chang, Lin, Lee, & Wu, 2002; D. C. Silva et al., 2017). Shie e colaboradores (2002) demonstraram que 60 a 70% dos componentes de uma lama oleosa podem se converter em líquidos voláteis e semi-voláteis por decomposição pirolítica em atmosfera de azoto. A pirólise de lamas com baixo teor de água permitiu obter óleos de pirólise com teores de carbono entre 72,9 e 86,6% e PCS entre 40,5 e 46,7 MJ/kg (Prithiraj and Kauchali, 2017; Pánek et al., 2014; G. Hu et al., 2017; Cheng et al., 2017). Estes bio-óleos apresentam teores de cinzas inferiores a 0,1% pois os componentes minerais são concentrados nos subprodutos sólidos. Um carvão de pirólise com um teor de carbono elevado (82,1% bssc) só apresenta um PCS de 32,2 MJ/kg porque tem 20,9% de cinzas (Prithiraj & Kauchali, 2017).

Os carvões obtidos por pirólise de lamas de hidrocarbonetos a temperaturas entre 400 e 800 °C podem apresentar teores relativamente elevados de metais pesados como Al, Cd, Cr, Hg ou Pb pois estes elementos foram concentrados relativamente à sua concentração nas lamas originais (Chang et al. 2000); esta característica deve ser tida em consideração quando se pretende utilizar estes carvões como matéria-prima para combustão, nomeadamente ter em conta a perigosidade das cinzas resultantes.

No entanto, para lamas com elevado teor de água, a pirólise poderá não ser o processo de tratamento mais adequado pois a disponibilidade de muito oxigénio nos produtos primários de pirólise favorece a formação de derivados oxigenados no bio-óleo, o que diminui o seu poder calorífico e a sua estabilidade química (Chiang, Chao, Chang, Wang, & Chiang, 2001). A pré-secagem das lamas reduz o impacto do teor de água na eficiência do processo, mas representa uma operação unitária adicional e se for efetuada por deposição em tanques de estabilização é uma fonte muito significativa de emissões de hidrocarbonetos voláteis, muitos dos quais são aromáticos.

Para lamas com elevado teor de água emulsificada, a liquefação ou carbonização hidrotérmica poderão ser técnicas mais promissoras, pois evitam a quebra extensa das ligações de carbono, favorecem a reorganização da estrutura carbonosa com remoção de heteroátomos como o oxigénio e ainda permitem a dissolução parcial da fração mineral na fase aquosa, no entanto é aconselhável a utilização de um catalisador que promova a desidrogenação e diminua as cadeias de hidrocarbonetos mais pesados (Nazem & Tavakoli, 2017) .

A utilização industrial de pirólise, liquefação ou carbonização hidrotérmica apresenta igualmente limitações técnicas, sobretudo para os processos em contínuo pois são tecnologias com um grau de maturidade baixo, para as quais nem sempre se encontram equipamentos adequados à escala comercial e aos fluxos de lamas que é necessário tratar.

A gaseificação de lamas de hidrocarbonetos é um processo de valorização energética com grande potencial desde que o teor de cinzas não seja muito elevado. A gaseificação é um processo que permite tratar quantidades muito significativas de resíduos, portanto pode adequar-se ao tratamento de grandes quantidades de lamas e estas podem ser gaseificadas separadamente ou adicionadas a biomassa. As lamas com baixo teor de cinzas constituem um aditivo que aumenta o teor de carbono e poder calorífico da mistura combustível, e o processo de gaseificação permite converter os componentes mais tóxicos das lamas como os hidrocarbonetos aromáticos ou os derivados fenólicos em gás de síntese que poderá depois ser canalizado para a produção de energia (Moltó et al., 2013).

A gaseificação ou co-gaseificação de lamas oleosas são propostas como métodos para reciclar a fração de carbono e produzir gás de síntese (Moltó et al., 2013; Xu, Zhang, et al., 2014). Utilizando uma atmosfera oxigenada é possível decompor a lama em 36% de gás e 50% de líquidos separando assim a sua componente mineral dos produtos com propriedades combustíveis (Conesa et al., 2014). A utilização de vapor de água como agente gasificador foi experimentada com o objectivo de garantir uma maior decomposição da lama oleosa e simultaneamente reduzir consideravelmente a emissão de GEE (Martínez González, Silva Lora, Escobar Palacio, & Almazán del Olmo, 2018).

Para lamas com um teor de cinzas muito elevado a incorporação em materiais de construção pode ser uma forma de estabilização e tratamento alternativos à valorização energética (Johnson et al., 2015; Monteiro et al., 2007, 2006; Pinheiro and Holanda, 2013). Para este tipo de aplicações terem sucesso é necessário que a concentração de hidrocarbonetos na lama seja baixa pois os componentes orgânicos reduzem a resistência mecânica de materiais cerâmicos, betões ou argamassas (B. C. a Pinheiro & Holanda, 2013).

As Tabela 3.6, 3.7 e 3.8 e evidenciam os diversos rendimentos obtidos através dos tratamentos referidos anteriormente, e é possível verificar as vantagens da adição de catalisadores e a influência das variáveis de cada processo no rendimento dos produtos. A característica de cada produto é também afetada por todos estes parâmetros, o que tem permitido um desenvolvimento técnico e experimental que garanta a melhoria dos processos de forma a tornar os processos mais sustentáveis a nível económico e ambiental.

A secagem de lamas pode ser vista como um processo preparatório destes tratamentos ou prévia à da sua deposição em aterro. No entanto, a secagem a céu aberto é uma solução ambientalmente pouco sustentável, uma vez que os compostos voláteis emitidos são tóxicos e colocam em risco não só o controlo das emissões de GEE como a qualidade do ar que respiramos (Hejazi et al., 2003).

Neste trabalho testou-se a destilação fracionada com recuperação de gases em circuito fechado como forma de separar componentes voláteis, semi-voláteis e não voláteis das lamas em frações independentes que podem então ser tratadas ou valorizadas separadamente. A água presente na lama também é separada por destilação enquanto os componentes tensioativos ficam retidos no resíduo não destilável. Os hidrocarbonetos destilados e a fase aquosa separam-se espontaneamente pois a emulsão foi quebrada e os agentes emulsificantes não são co-destilados. A eficiência energética do processo foi avaliada e os critérios de viabilidade da sua aplicação são discutidos.

Tabela 3.6: Rendimentos dos produtos obtidos através da extração com solventes e electrocoagulação de lamas oleosas

Extração com solventes ou líquidos combustíveis							
Amostra	Pré-tratamento	Técnica de Extração	Tipo de Solventes	Rendimento			Referência
				Óleo extraído	Fase aquosa	Sólidos	
Lama de petróleo	Aquecimento a vapor por hidrociclone e centrifugação	Mistura a 122 rpm (2h) secagem a 70 °C (24h), filtração e recuperação do solvente por destilação	Metil-Etil-Cetona (MEK)	24 a 40%	n.d	72,8 a 56,2%	(Zubaidy & Abouelnasr, 2010)
			Gás de petróleo liquefeito (1:1 até 6:1)	12,6 a 32,4%		82,8 a 63,9%	
Lama de petróleo	Secagem ao ar e crivada a 0,25 mm	Misturados (30 min) e centrifugados a 2000 rpm (10 min)	Hexano	67,5%	27%	5,5%	(Taiwo & Otolorin, 2009)
			Xileno	65,4%	29%	5,6%	
			Querosene	62,5%	28,6%	8,9%	
			Acetato de Etilo (100:1)	63,9%	27,9%	10,6%	
Eletrocoagulação							
Amostra	Tipo de eletrodos	Potência aplicada	Tensão /Corrente	Rendimento		Referência	
				Óleo extraído	Fase aquosa		
Emulsão água/óleo	Alumínio: 3 + 3 em paralelo	6 a 450 W	1,867 a 12,508 V 3 a 36 A	86,13 a 94,43%	n.d	(W. Jiang et al., 2017)	

Tabela 3.7: Rendimentos dos produtos obtidos através da pirólise de lamas oleosas

Pirólise								
Amostra	Tipo de reator	Atmosfera modificada	Temperatura	Tempo de residência	Rendimento			Referência
					Gás	Líquidos	Sólidos	
Lama após tratamentos de separação, centrifugação e extração	Reator vertical com sistema de condensação da matéria volátil	N ₂ He + O ₂	350 °C, 400 °C, 470 °C, 530 °C	Variável com a atmosfera	33 e 36%	33 e 50%	30 e 16%	(Conesa et al., 2014)
Lama oleosa seca durante 24 h a 105 °C	Analizador Termo gravimétrico	N ₂	600 °C	Taxa de aquecimento (5,2° C /min)	3,57%	69,63%	13,1%	(Chang et al., 2000)
Lama Oleosa seca durante 24h a 105 °C	Analizador Termo gravimétrico	N ₂ + Catalisadores de baixo preço	470 °C	Taxa de aquecimento (5,2 °C /min)	n.d	66,37% (sem aditivos) 62,92% - 71,03% (com aditivos)	16,34% (sem aditivos) 10,35% - 16,34% (com aditivos)	(J. L. Shie et al., 2002)
Lama oleosa de plataformas off-shore	Reactor tubular com vaso colector	N ₂ + polímero de alta densidade N ₂ +polímero de baixa densidade N ₂ + argila K10 enriquecida em Al e Si e óxidos de Mg, K, Ca e Ti	450 °C; 500 °C	n.d	10 – 30%; 15 – 25% 7 – 20%; 4 – 15% 9 – 10%; 10 – 12%	35 -70%; 60 – 81% 40 – 50% 75 – 92% 64 – 65% 78%	35 - 20%: 15 - 4% 30 - 40% 4 - 10% 25% 10 - 12%	(D. C. Silva et al., 2017)

Tabela 3.8: Rendimentos dos produtos obtidos através da liquefação hidrotérmica e gaseificação de lamas oleosas

Liquefação hidrotérmica								
Amostra	Tipo de reator	Temperatura	Tempo de resi- dência	Rendimento			Referência	
				Óleo	Líquidos solúveis em água	Sólidos		
Lama oleosa seca durante 24h a 105 °C	Reator de tubo com bomba (ca- pacidade 58 mL)	275–350 °C	30 – 70 min	24,3 - 45,3%	2,6 - 16,0%	17,4 - 31,9%	(Nazem & Tavakoli, 2017)	
Gaseificação								
Amostra	Fluxo de gás /va- por	Razão de ex- cesso de ar	Temperatura	Rendimento				Referência
				H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
Lama oleosa	500 mL/min	0,30	850 °C	0,4 - 0,7%	9,9 - 28,2%	0,2 - 3,1%	67,9 - 89,5%	(Moltó et al., 2013)
Lama oleosa	156 mL/min	0,28	850 °C	1,5 -1,6%	15,8 - 33,3%	0,7 - 3,0%	64,4 - 79,6%	
Lama oleosa sintética + biomassa	0,2 -1,5 kg va- por/kg lama	-	1300 °C	8,3%	71,8%	19,9%	0%	(Martínez González et al., 2018)

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Amostragem

As lamas oleosas utilizadas neste estudo foram cedidas por uma empresa em Azeitão, uma das empresas certificadas para a gestão e tratamento de resíduos não urbanos. Estas lamas são subprodutos dos processos de tratamento de efluentes aquosos e lamas contaminados com hidrocarbonetos, e são provenientes das operações de limpeza de separadores de hidrocarbonetos óleo/água existentes nos postos de abastecimento e em instalações fabris, bem como de limpeza de tanques ou limpezas de navios e da Indústria Petroquímica. A descrição das lamas utilizadas neste trabalho é efetuada na Tabela 3.9. Após a receção as lamas foram mantidas em recipientes plásticos fechados, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente.

Tabela 3.9: Códigos de identificação das lamas de hidrocarbonetos e indicação da sua origem e data de receção.

Código	LH1	LH2	LH3	LH4	LH5	LH6
Data de receção	março 2014	junho 2015		outubro 2015	março 2016	fevereiro 2017
Operação que originou as lamas	Centrifugação de 3 fases	Centrifugação de 3 fases		Tratamento de águas oleosas após centrifugação de três fases	Tratamento águas oleosas tal como recebidas	Tratamento águas oleosas tal como recebidas
Aspeto						

3.2.2 Ensaio de destilação

As amostras de lamas (~ 200g) foram fracionadas por destilação simples num equipamento de destilação em circuito fechado, com recolha dos líquidos destilados por condensação, e recolha dos gases produzidos em saco Tedlar de 5L, (Figura 3.6).

Antes de retirar a amostra a destilar, toda a lama contida no recipiente foi homogeneizada manualmente de forma a minimizar a separação de fases que pode ocorrer durante o armazenamento.

Em cada ensaio a amostra de lama a destilar foi colocada no balão de destilação e iniciou-se o aquecimento utilizando uma manta de aquecimento (J.P. SELECTA). A água e os componentes orgânicos voláteis e semi-voláteis são libertados da lama, e recuperados por condensação a cerca de 15 °C e recolhidos no Erlenmeyer refrigerado com um banho de gelo.

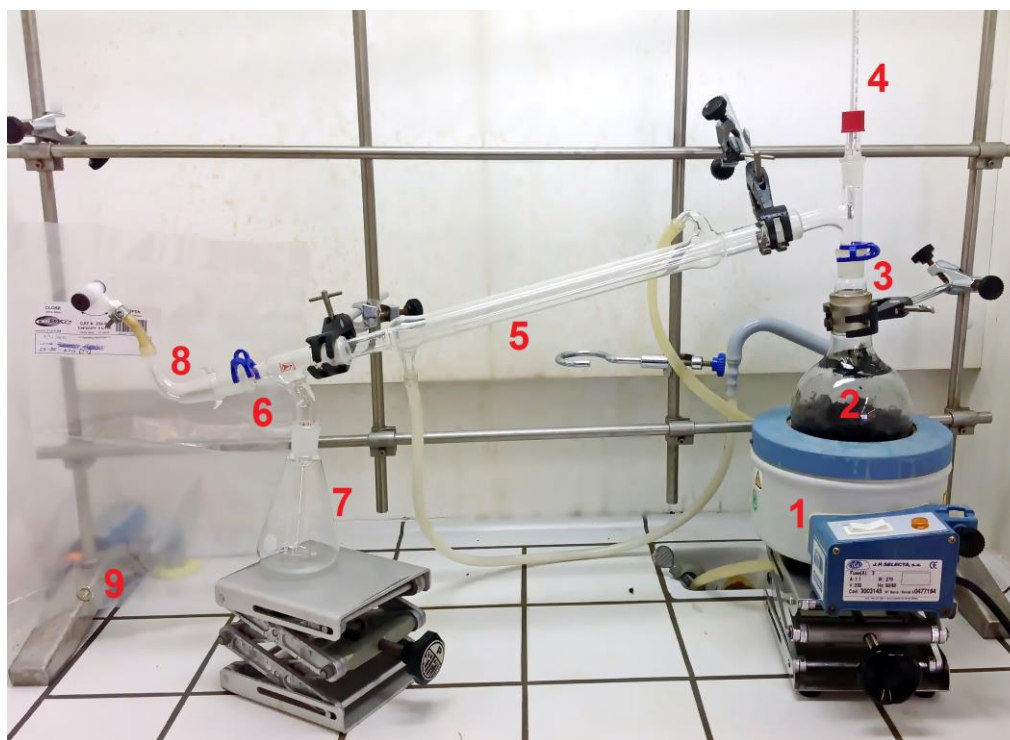


Figura 3.6: Instalação de destilação simples utilizada no fracionamento das lamas.

Legenda: 1) manta de aquecimento; 2) balão de destilação com amostra de lamas; 3) cabeça de destilação; 4) termômetro de mercúrio; 5) condensador de Liebig; 6) cabeça de destilação (adaptador); 7) vaso de recolha de destilados; 8) alonga (adaptador); 9) saco Tedlar (recolha de gases)

Os gases que também se libertam durante o processo são recolhidos no saco Tedlar, que no final da destilação é fechado e removido da instalação. As frações recolhidas foram uma fase aquosa (destilada entre 100 °C e 102 °C), uma mistura emulsificada de água e óleos, com uma aparência amarelada, (destilada entre 102 °C e 120 °C), e óleos com elevado teor de hidrocarbonetos, (destilada a temperaturas entre 120 °C e 200 °C). O Erlenmeyer de recolha foi trocado após a destilação da fase aquosa, sendo a emulsão água-óleo e os óleos recolhidos num 2º Erlenmeyer. A separação entre emulsão e óleos foi efetuada por decantação no final do ensaio. Após a recolha da fase aquosa a circulação de água no condensador de Liebig foi interrompida pois tanto a emulsão como os óleos deixam de fluir a 15 °C, acumulando-se no condensador com uma consistência semi-sólida. Na fase final da destilação, e para algumas lamas foi mesmo necessário aquecer o condensador com uma corrente de ar quente para promover a fluidificação dos destilados e a sua deslocação para o Erlenmeyer. O resíduo contendo os componentes não destiláveis das lamas permanece no balão de destilação.

O rendimento dos produtos destilados e de sólido residual foi avaliado gravimetricamente e expresso em percentagem mássica. O rendimento de gases foi avaliado por diferença entre a massa de lama inicialmente colocada no balão de destilação e a soma das massas dos produtos líquidos recolhidos e do sólido residual.

3.2.3 Caracterização das lamas

As lamas de hidrocarbonetos foram caracterizadas quanto a: teor de humidade, teores de hidrocarbonetos voláteis, hidrocarbonetos não voláteis e sólidos, teor de cinzas e composição elementar (C, N, H, S e O).

Foi ainda avaliada a composição mineral das lamas, o seu perfil termogravimétrico e o seu poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI).

3.2.4 Caracterização dos produtos da destilação

3.2.4.1 Produtos gasosos

Determinou-se a concentração de gases permanentes por cromatografia gasosa com deteção por condutividade térmica.

3.2.4.2 Óleos (fração orgânica)

A fase orgânica foi caracterizada por determinação da composição elementar, do teor de fenólicos totais e do poder calorífico. Os principais componentes orgânicos foram avaliados qualitativamente por cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

3.2.4.3 Fase aquosa

A fase aquosa foi caracterizada por determinação de: pH, condutividade, CQO, sólidos voláteis e totais, e fenólicos totais. Os principais componentes orgânicos presentes na fase aquosa foram extraídos com clorofórmio e analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

3.2.4.4 Emulsão água:óleo

A emulsão água:óleo foi caracterizada quanto à sua composição elementar e quanto ao seu poder calorífico. Os componentes orgânicos presentes na emulsão água:óleo foram extraídos com solvente orgânico e a sua composição qualitativa foi determinada por cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

Para além destas determinações, a emulsão água:óleo foi fracionada por tratamento com cinzas de biomassa. Esta operação visou obter duas fases que pudessem ser avaliadas individualmente e propor um tratamento que permitisse quebrar a emulsão, e que pudesse ser adaptado a uma escala industrial.

A uma amostra de emulsão (~100 mL), foram adicionados 6 e 10 g de cinza de biomassa, crivada a um diâmetro de partícula inferior a 500 µm. A mistura foi homogeneizada por agitação magnética (T.ARE, VELP® SCIENTIFICA) durante cerca de uma hora. Após o período de agitação deixou-se a solução em repouso durante cerca duas horas e finalmente filtrou-se por filtro de papel, tendo-se obtido

uma fase líquida (sobrenadante) e outra sólida (precipitado). O precipitado foi seco inicialmente ao ar, durante 24 horas, e seguidamente em mufla a 250 °C, durante 7 horas. Após a secagem foi triturado em almofariz para obter uma granulometria homogênea.

O sobrenadante foi caracterizado de forma análoga à fase aquosa.

A composição mineral do precipitado foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X.

3.2.4.5 Resíduo da destilação

O sólido não destilável contido no balão no final de cada ensaio foi caracterizado quanto aos mesmos parâmetros que foram estudados para as lamas originais.

3.2.5 Testes de valorização dos subprodutos sólidos

Os subprodutos sólidos obtidos na destilação das lamas (resíduo da destilação) ou no fracionamento da emulsão (precipitado) foram testados como aditivos para argamassas e materiais cerâmicos.

3.2.5.1 Testes de incorporação do resíduo de destilação em argamassas

Os resíduos da destilação das lamas LH3 e LH4 foram incorporados numa proporção de 10 % em agregado (areia) e as misturas foram utilizadas na construção de provetes, de acordo com a norma NP 12350-2: 2009. Foi realizado o ensaio de espalhamento de acordo com a norma NP 12350-5: 2009, que corresponde à compactação da mistura num molde tronco-cónico, sobre um su-por-te rotativo que provoca o seu espalhamento por batimentos sequenciais. De seguida o molde é retirado e são feitas as medidas dos diâmetros perpendiculares (Figura 3.7), verificando assim se estes se encontram conforme a norma EN NP 206-1 2007, quadro 6, parágrafo 4.2.1.



Figura 3.7: Medição do abaixamento após a preparação da argamassa com o molde tronco-cónico

Os provetes foram posteriormente submetidos a testes de flexão e compressão após 28 dias, de acordo com a norma NP EN 12390-3: 2003.

O cálculo da tensão de rotura à flexão é dado pela equação:

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (3.1)$$

em que R_f corresponde à resistência à flexão (MPa); F_f à carga aplicada no centro do prisma, na rotura (N); l a distância entre apoios ou vão (mm) e b medida do lado da secção quadrada do prisma (mm).

A resistência à compressão é calculada através da fórmula:

$$R_c = \frac{F_c}{40 \times 40} \quad (3.2)$$

em que R_c é a resistência à compressão (MPa) e F_c a carga máxima de rotura à compressão (N).

As equações indicadas foram retiradas da norma EN 1015-11 (Torres, Faria, & Matias, 2014) .

3.2.5.2 Incorporação de resíduos sólidos em cerâmicas

O ensaio de incorporação de resíduos sólidos em cerâmicas foi realizado no CVR - Centro para a Valorização de Resíduos, Universidade do Minho, Campus de Azurém. A metodologia utilizada seguiu o protocolo utilizado pelo CVR, que se descreve seguidamente.

Os precipitados resultantes do fracionamento da emulsão água:óleo com adições de cinza de 6 g /100 mL e de 10 g /100 mL foram incorporados em argila de barro vermelho, numa proporção de 5% (m/m). Em primeiro lugar a argila foi moída num moinho (IPAC-Nery 26/49). Seguidamente, misturaram-se manualmente os componentes durante aproximadamente 5 minutos, sendo estes colocados por nove secções em forma de cubo com 4 cm de aresta. Foram efetuados três provetes de cada tipo de formulação (um provete padrão com argila sem adição de precipitado, e dois provetes de argila com incorporação de 5% de cada um dos precipitados secos), sendo colocados todos no mesmo molde (Figura 3.8).



Figura 3.8: Molde com padrão (P) e duas misturas (A e B) a 5%

As misturas foram mantidas no molde com um pano húmido por cima durante 24 horas. Posteriormente foram retiradas do molde e os cubos medidos (largura, comprimento e altura).

Após a medição dos cubos, foram secos a 40 °C durante 24 horas e novamente medidos (largura, comprimento e altura). Seguidamente foram secos a 110 °C durante 2 horas e medidos em largura, comprimento e altura. Foram então submetidos a um ciclo de cozedura em mufla, com um período de aquecimento até 1000 °C a uma velocidade de 111 °C/hora, seguido de um período isotérmico de 5 horas após o que se desligou o aquecimento deixando os materiais arrefecerem por dissipação de calor até à temperatura ambiente. Após atingirem a temperatura ambiente os cubos foram novamente pesados e medidos. De seguida, cada cubo foi testado relativamente à sua resistência à compressão de acordo com a norma NP EN 196-1:2006.

3.2.6 Balanço energético

O poder calorífico inferior (PCI) das lamas originais foi comparado com a soma ponderada do poder calorífico dos produtos da destilação tendo em conta o respetivo rendimento. Os PCI das lamas originais, dos óleos recolhidos (fase orgânica), das emulsões água:óleo e do resíduo da destilação foram calculados a partir dos respetivos valores de PCS, determinados experimentalmente.

No caso dos produtos gasosos, o PCI foi calculado como a média ponderada do PCI dos seus principais componentes tendo em conta a sua concentração avaliada experimentalmente e os valores de PCI Tabelados para cada componente individual (Niessen, P.E, & B.C.E.E., 2010).

O conjunto destes valores representa a energia que poderia ser obtida por combustão direta das lamas ou dos respetivos produtos de destilação.

A energia necessária para evaporar a água correspondente à fase aquosa bem como a água contida na emulsão (Q) foi avaliada tendo em conta o teor de água da lama, o calor específico da água (c_p) e o seu calor latente (L).

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (3.3)$$

onde Q_1 é a energia necessária para aquecer a água presente na lama desde a temperatura ambiente até 100°C, e Q_2 a energia necessária para passar a mesma massa de água líquida a 100 °C, à fase de vapor.

Os termos Q_1 e Q_2 foram calculados de acordo com as seguintes equações 3.4 e 3.5 (Çengel & Bole, 2011):

$$Q_1(kJ) = c_p \times m \times \Delta t \quad (3.4)$$

$$Q_2(kJ) = mL \quad (3.5)$$

Em que Q_i é a energia (em kJ), c_p o calor específico da água (4,178 kJ/kg °C) m é a massa de água (g) e L o calor latente da água (2,26 kJ/g) (Çengel & Bole, 2011) .

3.2.7 Procedimentos analíticos

3.2.7.1 Teor de humidade

Este parâmetro foi determinado em todas as lamas, de acordo com a norma BS EN 14474-2:2009. Na determinação utilizaram-se cadinhos cerâmicos com tampa que foram secos em estufa (Memmert), a 105 ± 2 °C durante 1h, arrefecidos em exsiccador, até à temperatura ambiente e tarados em balança analítica (Mettler Toledo AB204-S). As amostras de lama (10 g) foram colocadas nos cadinhos, e repetiu-se a pesagem com tampa. Os cadinhos contendo as amostras foram então colocados na estufa a 105 ± 2 °C, abertos, e mantidos a essa temperatura durante 12h. Após esse período os cadinhos foram fechados, colocados em exsiccador até atingirem a temperatura ambiente e pesados. O teor de humidade é calculado de acordo com a equação 3.6:

$$M(\%) = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

sendo m_1 a massa do cadinho vazio com tampa; m_2 , a massa do cadinho com a amostra e a tampa e m_3 a massa do cadinho com a amostra e tampa após secagem na mufla a 105 °C, durante 12 horas.

3.2.7.2 Teor de hidrocarbonetos voláteis

O teor de hidrocarbonetos voláteis foi determinado utilizando um método adaptado do apresentado por Taiwo (Taiwo & Otolurin, 2009).

Uma amostra de cerca de 2 g foi colocada numa mufla (Nabertherm) à temperatura de 105 ± 2 °C durante 24 horas, em cadinhos previamente secos a essa temperatura e tarados. Os cadinhos com amostra foram pesados antes e depois do aquecimento em mufla, e após arrefecimento em exsiccador, e o teor de hidrocarbonetos voláteis foi calculado pela seguinte equação:

$$VH(\%) = \left(\frac{m_2 - m_4}{m_2 - m_1} \right) \times 100 - M(\%) \quad (3.7)$$

em que m_1 corresponde à massa do cadinho vazio com tampa; m_2 , a massa do cadinho com a amostra e a tampa e m_4 a massa do cadinho com a amostra e tampa após as 24 horas de aquecimento em mufla, e M o teor de humidade.

3.2.7.3 Teor de sólidos e teor de hidrocarbonetos não voláteis

Após a secagem à temperatura de 105 ± 2 °C durante 24 horas para determinação do teor de hidrocarbonetos voláteis, os cadinhos com as amostras são colocados na mufla a 550 ± 10 °C, e aquecidos sem tampa, durante 30 minutos. Após esse período são tapados, arrefecidos em exsiccador e novamente pesados na balança analítica (Mettler Toledo AB204-S). O teor de sólidos é determinado pela equação 3.8:

$$SC(\%) = \left(\frac{m_5 - m_1}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

sendo m_1 a massa do cadinho vazio com tampa; m_2 , a massa do cadinho com a amostra e a tampa e m_5 a massa do cadinho com a amostra e tampa após aquecimento a 550 °C durante 30 min.

O teor de compostos de hidrocarbonetos não voláteis é calculado por diferença através da equação 3.9:

$$NVH(\%) = 100 - VH(\%) - SC(\%) - M(\%) \quad (3.9)$$

sendo que VH corresponde ao teor de hidrocarbonetos voláteis; SC é o valor do teor de sólidos e M o teor de humidade.

3.2.7.4 Teor de cinzas para produtos de petróleo

O teor de cinzas foi calculado nas lamas e nos produtos sólidos, pela norma ASTM-D482-03 (American Standard for Testing and, 2003). Os cadinhos com tampa foram aquecidos a 775 ± 25 °C durante 10 minutos, arrefecidos em exsiccador e tarados. Dentro do cadinho foi colocada uma amostra homogênea de lama, com uma massa suficiente para que no final se obtivesse cerca de 20 mg de cinza. Quando a massa de cinzas obtida foi muito inferior repetiu-se o ensaio ajustando a massa inicial de amostra.

Os cadinhos com amostra e tampa foram pesados e colocados na mufla a 775 ± 25 °C durante 40 minutos. Após arrefecimento em exsiccador os cadinhos foram de novo pesados, com tampa. Quando nesta pesagem não se obteve um peso estável repetiu-se o aquecimento em mufla a 775 °C, durante cerca de 20 min, seguido de arrefecimento e pesagem até ser atingido um peso constante. O teor de cinzas em base húmida é calculado através da equação 3.10:

$$ASH(\%) = \left(\frac{m_8 - m_6}{m_7 - m_6} \right) \times 100 \quad (3.10)$$

em que m_6 corresponde à massa do cadinho vazio com tampa; m_7 , a massa do cadinho com a amostra e a tampa e m_8 a massa do cadinho com a amostra e tampa após o aquecimento na mufla a 775 °C.

O teor de cinzas em base seca foi calculado através da equação 3.11 (World Coal Institute, 2007):

$$ASH_{bs}(\%) = \frac{ASH(\%)}{100 - M(\%)} \times 100 \quad (3.11)$$

em que ASH é o teor de cinza em base húmida e M o teor de humidade.

3.2.7.5 Análise elementar

A composição elementar das amostras de lama, óleos, emulsões água:óleo e resíduo da destilação foi determinada utilizando um analisador elementar Thermo Finnigan - CE Instruments modelo Flash EA 112 CHNS series (FCT-UNL), e um analisador elementar Thermo Scientific Flash 2000 (IPP-Portalegre). Esta técnica de análise envolve a combustão dinâmica da amostra num reator de alta temperatura e a análise dos gases produzidos num detetor de condutividade térmica. A amostra é pesada em cápsula de estanho e introduzida no reator que é aquecido a uma temperatura de 950 °C, em atmosfera rica em oxigénio. A combustão dos componentes da amostra aumenta a temperatura do reator e os gases produzidos N₂, CO₂, H₂O e SO₂, são transportados por uma corrente de hélio para um cromatógrafo gasoso com deteção por condutividade térmica (TCD), onde são separados e detetados de forma quantitativa (Baysal & Akman, 2011).

As lamas e as emulsões foram desidratadas por aquecimento em estufa a 105 °C, até peso constante; os óleos e resíduos da destilação já estão isentos de água devido à forma como foram obtidos. As amostras foram mantidas em exsiccador até serem analisadas e a sua composição elementar é determinada experimentalmente em base seca (bs). O teor de oxigénio obteve-se por diferença de acordo com a equação 3.12. A composição elementar foi ainda calculada numa base seca sem cinza (bssc) de acordo com as equações 3.13 a 3.18:

$$O_{bs}(\%) = 100 - (C_{bs} + H_{bs} + N_{bs} + S_{bs}) \quad (3.12)$$

$$C_{bssc}(\%) = \frac{C_{bs}}{(100 - Ash_{bs})} \times 100 \quad (3.13)$$

$$H_{bssc}(\%) = \frac{H_{bs}}{(100 - Ash_{bs})} \times 100 \quad (3.14)$$

$$N_{bssc}(\%) = \frac{N_{bs}}{(100 - Ash_{bs})} \times 100 \quad (3.15)$$

$$S_{bssc}(\%) = \frac{S_{bs}}{(100 - Ash_{bs})} \times 100 \quad (3.16)$$

$$O_{bssc}(\%) = 100 - (C_{bssc} + H_{bssc} + N_{bssc} + S_{bssc}) \quad (3.17)$$

onde C, H, N e S são respetivamente os teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre expressos em base seca (bs) ou base seca isenta de cinzas (bssc) e Ash_{bs} é o teor de cinzas em base seca. No caso dos produtos destilados não se teve em conta o teor de cinza.

Foram também apresentados os resultados em base seca sem cinza (bssc), em que a percentagem de oxigénio se obteve por diferença, através de uma equação proposta por Cheng e colaboradores (S. Cheng et al., 2015; Friedl, Padouvas, Rotter, & Varmuza, 2005; Jekayinfa & Omisakin, 2005):

$$O_{bssc}(\%) = 100 - (C_{bs} + H_{bs} + N_{bs} + S_{bs} + Ash_{bs}) \quad (3.18)$$

em que C, H, N e S são respetivamente os teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre expressos em base seca (bs) e Ash_{bs} é o teor de cinzas em base seca. No caso dos produtos destilados não se teve em conta o teor de cinza.

3.2.7.6 Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF)

A composição mineral das lamas, resíduos da destilação e precipitados resultantes do fracionamento das emulsões foi avaliada utilizando um analisador por fluorescência de raios X, XRF (Thermo Scientific Niton XL3t Gold+) que permite a detecção de elementos através dos seus espectros de fluorescência provenientes do seu decaimento de um estado excitado para um estado fundamental após irradiação com raios X.

3.2.7.7 Poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) das lamas secas, resíduos da destilação, emulsões água:óleo, óleos (fases orgânicas) foi determinado utilizando um calorímetro da marca IKA modelo C200.

As amostras sólidas (500 mg) foram pesadas para um cadinho e colocadas no interior do reator. Coloca-se em posição adequada um fio de algodão calibrado, que permitirá a ignição, e o reservatório é fechado. Pressuriza-se o reator com oxigénio e coloca-se no reservatório onde será adicionada a água que irá absorver a energia libertada na combustão da amostra. O poder calorífico superior é calculado tendo em conta a massa da amostra a massa de água e a variação da temperatura da água, de acordo com as normas DIN 51 900; ASTM D 240; ASTM D 5865.

Para as amostras líquidas (emulsões água:óleo e óleos) utilizaram-se cápsulas de gelatina IKA C9® Werke, com poder calorífico superior de 18758 J/g e com peso determinado individualmente, cujo valor foi utilizado para o cálculo do poder calorífico da amostra através da equação 3.19:

$$PCS_a(kJkg^{-1}) = \frac{(PCS_l \times m_t - PCS_g \times m_g)}{m_a} \quad (3.19)$$

onde PCS_a é o poder calorífico superior da amostra; PCS_l é o poder calorífico lido no *display*; m_t é a massa total (cápsula com a amostra); PCS_g é o poder calorífico da cápsula de gel; m_g corresponde à massa da cápsula de gel e m_a é a massa de amostra calculada por diferença ($m_t - m_g$).

O poder calorífico inferior dos materiais sólidos e fase orgânica, foi calculado de acordo com a norma ASTM E711 (ASTM E711-87, 2004), segundo a equação 3.20; o PCI da emulsão água:óleo foi calculado de acordo com o documento da EPA-HQ-OAR-2007-0012 (U.S. Environmental Protection Agency, 2007) segundo a equação 3.21:

$$PCI(kJkg^{-1}) = PCS - 23,96 \times (9H_{bs}(\%)) \quad (3.20)$$

$$PCI(kJkg^{-1}) = PCS - 24,54 \times (9H_{tq}(\%) + M(\%)) \quad (3.21)$$

em que H_{bs} é o teor de hidrogénio em base seca, H_{tq} é o teor de hidrogénio convertido para uma base tal e qual e M é o teor de humidade da amostra.

O cálculo de H_{tq} é feito de acordo com a equação 3.22:

$$H_{tq}(\%) = \frac{H_{bs} \times (100 - M)}{100} \quad (3.22)$$

3.2.7.8 Análise cromatográfica dos produtos gasosos

A composição de fase gasosa (H₂, N₂, O₂, CH₄, CO e CO₂) foi determinada utilizando GC-TCD (Thermo Trace GC Ultra) equipado com uma coluna capilar Carboxen®-1010 PLOT (Porous Layer Open Tubular) da Supelco ref^a n° 25467. As condições de análise de GC são as seguintes: injector: 200 °C; Split: 1/10; Forno: 30 °C - Isotérmico; TCD (detetor): 120 °C; Gás de arraste: He (1 mL/min); V_{injeção}: 250 µL. O tratamento de dados foi realizado através do programa Excalibur®.

A calibração foi efetuada com misturas-padrão dos mesmos gases, numa gama de concentrações de 1 a 70%, fornecida pela empresa Ar Líquido, Portugal.

Para o cálculo da massa dos gases, foi utilizado o princípio de Avogadro do Volume Molar Padrão dos gases que diz que em condições normais de pressão e temperatura (PTN ou seja pressão 1,01x10⁵ Pa e temperatura 0 °C), o volume ocupado por uma mole de qualquer gás (V_m) é 22,4 L (Brady, Russell, & Holum, 2000). A equação utilizada foi:

$$n = \frac{V}{V_m} \quad (3.23)$$

em que V_m é o volume molar padrão (22,4 L); V o volume do gás em L e n o número de moles do gás.

Para o cálculo da massa de cada gás multiplicou-se o número de moles obtido, pela massa molar de cada gás, respetivamente.

3.2.7.9 Análise cromatográfica dos líquidos orgânicos (óleos)

A composição dos líquidos orgânicos foi avaliada por cromatografia gasosa e espectrometria de massa num equipamento Focus GC-Polaris Q, Thermomunicam equipado com uma coluna capilar de TR-5MS (Thermo Scientific) (30 m x 0,25 mm I.D x 0,25 µm film). O gás de arrastamento foi hélio a 1 mL/min. As amostras foram injetadas a 250 °C, em modo sem repartição de fluxo durante 1 min. A temperatura do forno foi programada inicialmente a 40 °C, durante 1 min seguindo-se um aquecimento a 5 °C/min até 290 °C seguindo-se um período isotérmico de 20 min. A interface foi aquecida a 270 °C e a fonte iónica a 250 °C. A aquisição foi inibida durante 5 min e realizada no restante tempo de análise numa gama de massa de 45 a 600 m/z. O tratamento de resultados foi efetuado através do programa Excalibur® e a identificação dos picos cromatográficos foi efetuada por comparação dos respetivos tempos de retenção e espetros de massa com padrões injetados nas mesmas condições. Foi utilizado um material de referência certificado Ref^a 49451-U SUPELCO, constituído por uma mistura de alcanos saturados desde o C7 (heptano) ao C30 (triacontano) na concentração de 1000 µg/mL de cada componente em hexano, para identificar compostos individuais e para determinar quantos componentes do óleo são eluídos entre cada par de hidrocarbonetos saturados. Com base nesta identificação calculou-se o somatório das percentagens de área dos compostos com tempos de retenção intermédios relativamente a cada par de hidrocarbonetos saturados e desta forma avaliou-se a distribuição de números de carbono dos componentes dos óleos destilados.

A identificação da identidade ou grupo funcional dos componentes dos óleos destilados foi também efetuada por comparação dos respetivos tempos de retenção e espectros de massa com padrões de alquilbenzenos e alquilfenóis analisados em condições análogas (Bernardo et al., 2010, 2009), bem como comparação com espectros das bibliotecas de espectros NIST e WILEY.

As amostras de óleo (1 mL) foram diluídas em 8 mL de éter de petróleo e extraídas com 8 mL de uma solução aquosa básica, para remover alguns resíduos de fase aquosa emulsificada. A fase orgânica superior foi recolhida, diluída 1:3 com éter de petróleo, seca com sulfato de sódio anidro e injetada em duplicado.

3.2.7.10 Análise cromatográfica das fases aquosas

Os compostos orgânicos presentes nas fases aquosas foram extraídos com clorofórmio, derivatizados e analisados por GC-MS. A fase aquosa (3 mL) foi extraída 3 vezes com 3 mL de clorofórmio, e os extratos obtidos foram combinados e secos com sulfato de sódio anidro. Ao extrato seco foi adicionado o agente derivatizante MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida, Ref^a 69479 Sigma-Aldrich) numa concentração de 50 µL/3 mL de extrato.

Os extratos derivatizados foram deixados 1 h à temperatura ambiente e injetados, a 260 °C, em modo de repartição de fluxo, com uma razão de repartição de 20. A temperatura do forno foi inicialmente programada a 35 °C, durante 3 min, seguindo-se um aquecimento a 2 °C/min até 90 °C, a 10 °C/min até 150 °C, a 20 °C/min até 270 °C e terminando com um período isotérmico de 2 min. A temperatura da interface foi mantida a 270 °C e da fonte iónica a 250 °C. A aquisição de espectros foi efetuada de forma análoga à descrita para a análise dos óleos e a identificação dos componentes detetados foi efetuada por comparação dos respetivos espectros de massa com espectros das bibliotecas de espectros NIST e WILEY, bem como espectros de ácidos orgânicos de cadeia curta (ácidos acético, Ref^a A6283 SIGMA-ALDRICH, propiónico Ref^a 402907 SIGMA-ALDRICH e butírico, Ref^a B103500, SIGMA-ALDRICH), extraídos e derivatizados e analisados pelo mesmo método. As fases aquosas provenientes do fracionamento das emulsões água:óleo foram analisadas de forma análoga.

3.2.7.11 Determinação da Condutividade e pH

A medição da condutividade elétrica foi realizada utilizando um condutivímetro (Mettler Toledo, Modelo MC226) para avaliar as espécies iónicas existentes na solução aquosa obtida por destilação e no sobrenadante resultante do fracionamento das emulsões.

O pH das soluções aquosas foi determinado com um eletrodo medidor de pH (CRISON, modelo micro pH 2001).

3.2.7.12 Determinação dos Sólidos Fixos e dos Sólidos Voláteis

A determinação dos sólidos fixos, voláteis e totais nas fases aquosas e sobrenadantes, foi realizada através da adaptação da norma 2540 E da Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA/AWWA/WEF, 2012).

Os cadinhos foram condicionados a 550 ± 10 °C durante 10 minutos, arrefecidos até à temperatura ambiente em exsiccador e pesados. A amostra aquosa (cerca de 20 mL) foi colocada no cadinho e aquecida em banho de água 90 °C, até à secagem total. Os cadinhos foram então transferidos para a mufla, aquecidos 105 ± 2 °C durante 1 hora, arrefecidos em exsiccador e pesados. O conjunto foi posteriormente aquecido em mufla a 550 ± 10 °C durante 20 minutos, arrefecido em exsiccador e pesado. Os teores de sólidos fixos e sólidos voláteis da fase aquosa foram calculados através das equações 3.24 e 3.25:

$$\text{Sólidos Fixos (mgL}^{-1}\text{)} = \frac{(m_B - m_C) \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (3.24)$$

$$\text{Sólidos Voláteis (mgL}^{-1}\text{)} = \frac{(m_A - m_B) \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (3.25)$$

onde m_A é a massa da amostra e cadinho após secagem em banho de água e em mufla a 105 °C, m_B é a massa do cadinho e amostra após aquecimento a 550 °C durante 20 minutos e m_C a massa do cadinho vazio condicionado a 550 °C, durante 10 min.

O teor de sólidos totais é calculado através da soma dos teores de sólidos fixos e voláteis.

3.2.7.13 Determinação de fenólicos totais

A determinação do teor de compostos fenólicos totais nas fases orgânica e aquosa destiladas, bem como no sobrenadante obtido no fracionamento da emulsão foi realizada segundo o método de Folin-Ciocalteu (Rover & Brown, 2013). Este método permite avaliar a presença de espécies redutoras como é o caso dos compostos fenólicos (L. Y. Chen, Cheng, & Liang, 2015).

Este método baseia-se na redução química do reagente de Folin-Ciocalteu (mistura de óxidos de tungstênio e molibdênio) e produção de um complexo de cor azul que apresenta um comprimento de onda máximo de absorção a 765 nm. A concentração de fenóis totais é calculada através da lei de Beer-Lambert-Bouguer (equação 3.26), mediante o traçado de uma reta de calibração utilizando padrões de ácido gálico em água numa gama de concentrações de 10 a 100 mg/L.

$$A(760\text{nm}) = \epsilon bc \quad (3.26)$$

em que A é a absorvância a 760 nm; ϵ é o coeficiente de absorvidade molar em unidades de $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; b é o percurso ótico, expresso em cm e c é a concentração do analito, expressa em mg/L .

Em cada ensaio, 0,5 mL de amostra ou de padrão foram colocados num tubo de ensaio e adicionaram-se: 2 mL de água destilada, 0,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu (0,2 N) e 2 mL de uma solução

de carbonato de sódio (20%). A solução foi homogeneizada num agitador tipo vortex (Heidolph, Tipo Reax top) e incubada, à temperatura ambiente durante 60 minutos no escuro. A absorvância a 760 nm foi determinada num espectrofotómetro Analytic Jena – Modelo Spekol 1500. Traçou-se a reta de calibração, representando a absorvância em função da concentração dos padrões e utilizou-se como branco água destilada submetida às mesmas condições de ensaio. As amostras de fase aquosa e sobrenadante foram diluídas em água enquanto as amostras de fase orgânica (bio-óleo) foram diluídas em metanol, de forma a apresentarem uma concentração de fenóis totais situada na gama de trabalho, sendo os resultados finais afetados desta taxa de diluição.

3.2.7.14 Quantificação da Carência Química de Oxigénio (CQO)

A Carência Química de Oxigénio foi determinada para os produtos considerados efluentes a remediar, ou seja, as fases aquosas e o sobrenadante do fracionamento das emulsões; este parâmetro reflete a concentração de componentes da amostra que reagem com um determinado agente oxidante em condições controladas e é expressa em equivalentes de oxigénio (APHA/AWWA/WEF, 2012). Após diluição apropriada, as amostras foram digeridas com uma solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,25N e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95 a 97%, durante 110 minutos a 160 °C. O dicromato de potássio não reduzido pelos componentes oxidáveis da amostra foi então titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal de forma a determinar o dicromato de potássio reduzido por diferença e calcular a matéria orgânica oxidável da amostra de acordo com a seguinte equação:

$$COD(mgO_2L^{-1}) = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{V_{amostra}} \quad (3.27)$$

onde, A é o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal utilizado na titulação do branco, B é o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal utilizado na titulação da amostra, M é o título da solução titulante expresso em molaridade e $V_{amostra}$ é o volume de amostra utilizado no ensaio, expresso em mL.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Características das lamas de hidrocarbonetos

A composição elementar de um resíduo bem como o seu teor de humidade e teor de cinzas são parâmetros determinantes do seu poder calorífico e condicionam bastante a seleção de processos de tratamento ou valorização a aplicar. Estes parâmetros foram determinados nas lamas de hidrocarbonetos incluídas neste estudo e foi ainda realizada a determinação dos teores de hidrocarbonetos voláteis e não voláteis e do teor de sólidos (Tabela 3.10).

Tabela 3.10: Caracterização da lama oleosa utilizada neste trabalho

	LH1	LH2	LH3	LH4	LH5	LH6
Teor de humidade* (% m/m, tq)	50,2 ± 1,5	71,5 ± 1,6	73,4 ± 0,3	83,3 ± 0,3	96,4 ± 0,7	93,7 ± 3,0
Teor de hidrocarbonetos voláteis (% m/m, tq)	11,1 ± 0,7	0,6 ± 0,2	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1
Teor de hidrocarbonetos não voláteis (% m/m, tq)	19,8 ± 0,2	20,4 ± 1,3	20,7 ± 0,3	11,7 ± 0,5	2,3 ± 0,1	5,3 ± 2,7
Teor de sólido (% m/m, tq)	18,9 ± 0,6	7,6 ± 2,7	5,5 ± 0,0	4,9 ± 0,1	1,2 ± 0,6	0,9 ± 0,2
Teor de cinzas (% m/m, tq)	16,6 ± 0,1	7,5 ± 2,7	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,3
Teor de cinzas (% m/m, bs)	33,4 ± 0,1	26,2 ± 2,7	16,4 ± 0,0	26,2 ± 0,0	23,4 ± 0,1	10,8 ± 0,3
C (% bs)	44,9	58,0	59,7	48,5	42,8	64,5
H (% bs)	6,4	9,3	9,5	7,3	6,7	10,5
N (% bs)	1,0	0,7	2,3	3,0	5,3	1,4
S (% bs)	1,7	1,2	1,3	2,4	2,3	0,8
O (% bs)	12,4	4,7	10,9	12,67	19,7	12,1
C (% bssc)	67,5	78,6	71,4	65,7	55,8	72,3
H (% bssc)	9,6	12,5	11,3	9,9	8,7	11,8
N (% bssc)	1,6	0,9	2,7	4,0	6,9	1,5
S (% bssc)	2,6	1,6	1,5	3,3	3,0	0,8
O (% bssc)	18,7	6,4	13,0	17,2	25,6	13,6
PCS (MJ/kg, bs)	20,53	28,24	28,35	23,35	17,60	31,88
PCI (MJ/kg, bs)	19,14	26,25	26,31	21,78	16,16	29,61

* BS EN 14474-2:2009

O teor de humidade das amostras de lama variou de 50,2 a 96,4%, mas apenas no caso das amostras LH4 a LH6, cujo teor de humidade era superior a 80%, foi possível observar uma fase aquosa separada caso a amostra estivesse em repouso durante algumas semanas. Estes valores são coerentes com os encontrados na literatura que se situaram numa gama de 0,4% (Q. Zhang et al., 2018) a 92,6% (Nazem & Tavakoli, 2017). No caso da lama LH6, observou-se a separação entre uma fase pastosa e uma fase aquosa após várias semanas em repouso. A água presente nas amostras LH1 a LH3 estava completamente emulsionada com a fase orgânica, não se separou durante o armazenamento e não foi possível separar as fases por centrifugação. A relativa estabilidade destas emulsões é indicadora da presença de quantidades consideráveis de agentes tensioativos e tornam ineficientes possíveis métodos de separação física como a decantação ou a centrifugação. Estes agentes tensioativos podem ser artificialmente adicionados para promover a emulsificação de resíduos de petróleo durante a limpeza de depósitos e contentores mas o próprio petróleo contém componentes como asfaltos e resinas, com propriedades surfactantes que promovem a emulsificação de componentes

apolares em água, contribuindo portanto para a estabilidade da estrutura destas lamas (Bradley, 1987). A presença de uma quantidade considerável de água que não é fácil de separar por meios físicos é um dos principais fatores que diminuem o valor do poder calorífico desses resíduos e, portanto, limitam a viabilidade de sua valorização energética (Zubaidy & Abouelnasr, 2010). A secagem é um processo de redução do teor de água, muito utilizado em diversos tipos de lama, e para as lamas em estudo permitiu atingir valores de PCS na faixa de 17,6 a 31,88 MJ/kg, comparável aos PCS de combustíveis de biomassa ou a certos tipos de combustíveis derivados de resíduos (Channiwala & Parikh, 2002). No entanto a secagem tem o inconveniente de aumentar os teores de cinzas nas lamas secas atingindo valores relativamente elevados entre 10,8 e 33,4%. Os elevados teores de cinza afetam negativamente o PCS (Dibdiakova, Wang, & Li, 2017; Hansted et al., 2018), mas sobretudo poderão criar dificuldades operacionais se se pretender valorizar estas lamas secas por combustão ou gaseificação.

A presença de elevados teores de cinzas num dado combustível aumenta as perdas de calor, obriga à utilização de sistemas muito eficientes de remoção de cinzas e pode conduzir à formação de escórias aumentando as necessidades de manutenção dos equipamentos (Vamvuka & Kakaras, 2011). As amostras LH2 e LH3 e LH6 apresentaram teores de carbono superiores a 70% (bssc), e teores de cinzas moderados, o que justifica os seus valores de PCS superiores a 25 MJ/kg, comparáveis ao PCS de resíduos de polímeros (Park, Seo, Lee, Yu, & Hwang, 2012). Para estas lamas, a secagem sob condições que permitam o controlo das emissões gasosas, poderá ser uma opção interessante para sua valorização energética. A relação entre o teor de cinzas e o PCS das lamas de hidrocarbonetos é também descrita por outros autores que encontraram, por exemplo, um PCS de 9,4 MJ/kg para uma lama com 69% de cinzas (S. Cheng et al., 2016) e um PCS de 21,1 MJ/kg para uma lama com 11,5% de cinzas (Al-Futaisi et al., 2007).

A secagem de lamas de hidrocarbonetos em lagoas de deposição abertas permite reduzir muito significativamente o seu teor de água mas constitui uma fonte considerável de emissões gasosas com elevada toxicidade. A volatilização de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de baixo peso molecular, alguns dos quais são reconhecidos como agentes carcinogénicos humanos, é uma consequência de grande impacto ambiental e social (Kalpana Balakrishnan et al., 2015; Reis, 1996).

Neste contexto foram determinadas as proporções de hidrocarbonetos voláteis, hidrocarbonetos não voláteis e sólidos presentes nas lamas de forma a avaliar a sua suscetibilidade a processos de volatilização ou destilação. A fração de hidrocarbonetos voláteis contém hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição, tipicamente aromáticos, como isómeros de benzeno, tolueno e xileno bem como alguns compostos de enxofre voláteis (Hejazi et al., 2003). Além disso, a presença de compostos voláteis nos combustíveis utilizados na combustão ou coíncineração pode ser uma fonte de aumento das emissões de hidrocarbonetos desses processos, devido ao seu curto período de permanência nas caldeiras ou fornos que limitam sua oxidação em CO₂ e H₂O (Tian et al., 2016). Fazem parte da fração de hidrocarbonetos voláteis os compostos orgânicos sulfurados voláteis como o sulfureto de hidrogénio, os mercaptanos, os sulfuretos, di- e trissulfuretos de alquila e os tiofenos, compostos com odor pungente que contribuem para o impacto ambiental das lamas durante a secagem ao ar livre e são fonte de

emissões de SO₂, quando as lamas são utilizadas em processos de combustão ou coincineração (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018).

Neste trabalho, encontraram-se teores de hidrocarbonetos voláteis inferiores a 1% para a maior parte das lamas (exceto a lama LH1), semelhantes aos referidos por Nagar e colaboradores (2010), ou Xu e colaboradores (2014), e que se situaram entre 0,7 e 6,7%. Outros autores referem valores mais elevados (45%) que refletem diferentes origens, processos de tratamento e tempo de armazenamento (Taiwo & Otolurin, 2009).

A soma da concentração de hidrocarbonetos voláteis e não voláteis (soma das perdas de massa a 105°C durante 12h e a 550 °C, durante 30 min) reflete a concentração de componentes orgânicos da lama, volatilizáveis e oxidáveis, ou seja, os componentes que contribuem para a qualidade do combustível da lama. O teor de hidrocarbonetos não voláteis apresentou valores próximos de 20% (tq) para as amostras LH1, LH2 e LH3 e valores inferiores a 12% (tq), para as restantes amostras.

O teor de sólidos corresponde aos compostos orgânicos e inorgânicos que não são oxidáveis a 550 °C, ou seja, componentes orgânicos de elevado peso molecular e muito resistentes à oxidação e a fração mineral das lamas. Para a maior parte das lamas o teor de sólidos foi praticamente igual ao teor de cinzas (em % tq), exceto para a lama LH1 cujo teor de sólidos apresentou uma diferença de 2,3% relativamente ao teor de cinzas, sugerindo a presença de alguns compostos de carbono muito resistentes à oxidação.

O teor de carbono das lamas numa base seca sem cinzas reflete a composição da fração orgânica das lamas e variou numa gama de 55,8 a 78,6% semelhante à encontrada na literatura (Tabela 3.2, pág. 51), que se situou na gama de 36,3% (Xu, Liu, et al., 2014) a 81,5% (C.-T. Li et al., 1995). Estes valores são expectáveis dado que se tratam de resíduos de hidrocarbonetos nos quais, apesar da presença de alguns compostos oxigenados, predominam os compostos com uma baixa razão O/C (Ahmad & Subawi, 2013).

No entanto, o parâmetro que apresenta melhor correlação com o poder calorífico das lamas foi o teor de carbono numa base seca ($r=0,988$) pois é o parâmetro que melhor reflete a concentração real de componentes oxidáveis.

A composição mineral de um resíduo é um dos parâmetros fundamentais para definir sua potencial toxicidade o que tem implicações na sua classificação. A lei portuguesa (Decreto-Lei n.º 152/2002, 2002) não coloca limites à composição mineral dos resíduos perigosos, uma vez que os aterros correspondentes devem prevenir adequadamente a lixiviação desses elementos para solos ou águas subterrâneas, (Decreto-Lei n.º 183/2009, 2009). A classificação de resíduos como não perigosos, pressupõe que obedeçam a alguns critérios de composição, o que no caso dos metais pesados implica concentrações máximas inferiores a valores limites que variam entre 250 mg/kg (para o Hg) a 75 g/kg (para o Zn). As lamas oleosas são consideradas resíduos perigosos logo só podem ser depositadas em aterros adequados, mas durante os processos de recolha, processamento e tratamento, podem ser fontes de emissão deste tipo de poluentes. Em particular, durante o armazenamento prolongado de lamas

oleosas, em lagoas de estabilização, podem ser lixiviados para o meio ambiente diferentes componentes minerais (Mansur, 2015). Os componentes minerais encontrados nas lamas oleosas podem provir dos resíduos de petróleo bruto nelas contidos, da água utilizada nas lavagens dos depósitos, de contaminação com areias ou outros componentes de solos, arrastados durante a recolha e processamento das lamas ou ainda devido a bio-filmes que se podem formar nos depósitos, quando há separação de um volume suficiente de fase líquida (Douglas et al., 2006).

Assim determinou-se a composição mineral das lamas oleosas secas, de forma a avaliar quais os seus componentes minerais maioritários e quais as concentrações de elementos que lhes podem conferir toxicidade (Tabela 3.11).

Tabela 3.11: Composição mineral da lama oleosa em base seca por análise em XRF em mg/kg

Elemento (ppm)	LH1	LH2	LH3	LH4	LH5	LH6
Ca	81945,2	37927,5	43273,3	45961,8	55758,4	76793,9
S	35670,6	30439,9	31484,5	37649,4	33459,0	25409,5
Fe	23592,3	19024,9	14189,6	23372,9	12914,5	9769,4
Si	15531,1	11246,0	8041,5	9693,3	8232,0	5294,7
Al	5941,5	1106,7	n.d	n.d	n.d	n.d
Cl	3317,9	2932,5	3860,6	4287,0	21473,8	8885,5
P	2967,9	2373,1	7503,7	4322,4	8209,1	7962,9
Zn	2679,6	2134,4	1730,6	1690,8	1891,3	1340,8
K	2594,4	2264,7	2281,2	2677,9	6226,5	4110,5
Ti	1303,3	19748,8	2152,1	4994,8	1970,9	2906,3
Cu	763,2	1002,9	761,6	584,3	251,6	345,4
Pb	352,9	210,9	128,4	92,7	16,3	5,0
V	346,5	483,1	242,9	505,4	319,6	318,9
Sc	292,9	81,2	166,1	177,3	136,4	225,9
Sr	197,6	62,4	100,0	93,4	180,6	95,3
Cr	190,7	126,6	89,4	136,6	18,8	44,8
Ba	103,4	164,7	n.d	319,8	67,4	n.d
Ni	86,4	59,9	76,6	n.d	5031,5	41,9
Mn	n.d	671,2	n.d	3386,3	162,8	n.d
Co	n.d	1535,7	n.d	8127,6	1698,1	n.d
Sn	35,4	37,5	56,1	37,3	24,2	344,4
Se	18,8	24,8	69,1	105,7	266,2	39,3
Mo	14,2	18,4	13,9	20,9	142,2	19,3
W	n.d	n.d	n.d	n.d	4291,1	55,9

Os quatro principais componentes da fração mineral foram o Ca, o S, o Fe e o Si, elementos presentes em concentrações da ordem das dezenas de gramas por quilograma de lama seca. Estes são também os componentes maioritários referidos por outros autores, que os encontraram em concentrações comparáveis, como por exemplo, 30g/kg para o Ca (Jasmine & Mukherji, 2015); 34,5 g/kg para o Fe, (Rocha et al., 2010); 21 g/kg para o Si (Ze et al., 2016) e 3,3 g/kg para o Al (Nazem & Tavakoli, 2017).

Os óxidos de sílica (SiO_2), cálcio (CaO), ferro (Fe_2O) e o carbonato de cálcio (CaCO_3) são componentes comuns de diversos solos (Inácio, Pereira, & Pinto, 2008), pelo que a presença maioritária destes elementos nas lamas sugere que a sua presença deve à contaminação com areias e outros materiais geoquímicos, transportados durante a extração e distribuição de petróleo (Jasmine & Mukherji, 2015). A presença de enxofre é típica dos combustíveis fósseis e deve-se principalmente à existência de compostos inorgânicos e orgânicos contendo enxofre provenientes da fração de óleo (Aimin Li, 2015).

Os elementos Al, Cl, P, Zn, K e Ti encontram-se presentes em concentrações situadas na gama de 1,3 g/kg a 5,9 g/kg, ou seja, ainda podem ser considerados macro-componentes da fração mineral das lamas. O alumínio é um elemento cuja presença em lamas oleosas é expetável pois utiliza-se sulfato de alumínio para promover a floculação das lamas, promovendo a agregação de sólidos e partículas oleosas e permitindo a remoção de água (API, 2010). O alumínio (Al), zinco (Zn) e titânio (Ti) podem também resultar do desgaste ou oxidação de materiais metálicos em contacto com o petróleo bruto ou as lamas oleosas, nas fases de recolha e armazenagem (Kriipsalu, Marques, & Maastik, 2008). Alguns destes elementos, nomeadamente o cálcio, o alumínio, o magnésio, o titânio, o estrôncio e o bário são os principais componentes de cinzas de petróleo bruto (Dybing et al., 1988).

Os principais elementos metálicos encontrados por Cheng e colaboradores (2017) nas cinzas de lamas de hidrocarbonetos foram Fe, Al, Ca, Ni e V, também encontrados em concentrações elevadas nas lamas incluídas neste estudo.

Apesar da presença de alguns metais pesados como o chumbo ou o crómio em concentrações relativamente baixas de 352,9 mg/kg e 190,7 mg/kg, respetivamente, é necessário ter em consideração que se estas lamas secas forem valorizadas por combustão, estes elementos vão concentrar-se nas correspondentes cinzas.

Dadas as características destas lamas, em particular, o elevado teor de água, elevado teor de cinzas, heterogeneidade de composição e presença de componentes tensioativos optou-se por estudar o seu fracionamento por destilação com o objetivo de separar componentes voláteis e não voláteis, polares e não polares de forma a permitir valorizar ou tratar estas diferentes frações de forma independente e eventualmente mais adequada.

3.3.2 Rendimentos de destilação

A destilação das lamas permitiu recolher de forma sequencial, uma fase aquosa, uma emulsão água-óleo, uma fase orgânica (óleo) e no final da destilação restou no balão de destilação um resíduo sólido (Figura 3.9). Durante toda a destilação libertam-se componentes gasosos que incluem gases permanentes retidos na estrutura da lama devido à sua alta viscosidade bem como hidrocarbonetos de baixo peso molecular volatilizados durante a destilação, que foram recolhidos num saco Tedlar.

O fracionamento das lamas oleosas por destilação permitiu isolar 1,0 a 7,9% (m/m) de produtos gasosos, 0 a 24,4% (m/m) de líquidos orgânicos e 4,2 a 79,6% (m/m) de fase aquosa. Obteve-se ainda uma emulsão de água:óleo, cujo rendimento variou entre 0 e 77,1% (m/m), sendo o valor mais elevado obtido para a lama LH3. O resíduo sólido que restou no balão de destilação correspondeu a 2,0 e 26,6% m/m do peso inicial de amostra (Tabela 3.12).

A destilação decorreu numa gama de temperaturas entre 40 °C e 160 °C mas durante a destilação da emulsão água:óleo e do óleo, o fluxo de gases destiláveis não foi suficiente para refletir o ponto de ebulição real dos produtos recolhidos

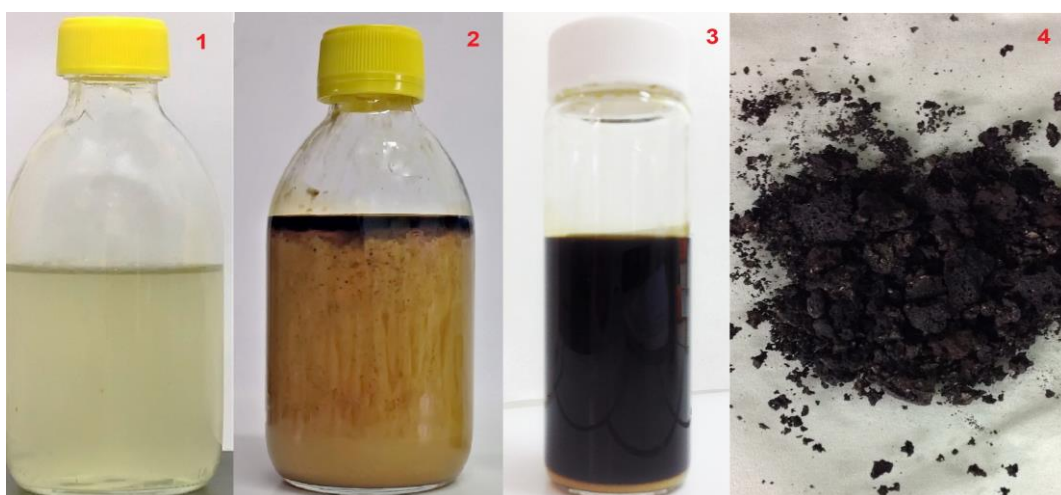


Figura 3.9: Produtos obtidos por destilação simples

Legenda: 1) fase aquosa; 2) emulsão água:óleo; 3) fase orgânica; 4) resíduo sólido

A primeira fração recolhida é a fração aquosa, que destila entre os 40 °C e cerca de 100 °C e compreende a água emulsificada na lama e compostos orgânicos voláteis. Quando a temperatura sobe acima de 100 °C (entre 100 e 125 °C), começa a ser recolhida uma emulsão água:óleo muito estável, de cor amarelada, e que pode consumir quase todo o óleo presente na lama, como ocorreu com as lamas LH2 e LH3. No caso da lama LH5 não foi possível recolher fase orgânica pois todo o óleo foi recolhido na forma de emulsão, e no caso da lama LH6, apenas se obteve fase gasosa, aquosa e resíduo sólido.

Tabela 3.12 : Rendimentos de destilação expressos em percentagem de massa (%m/m)

Amostra Fração	LH1	LH2	LH3	LH4	LH5	LH6
Gasosa	7,9 ± 4,9	6,1 ± 1,2	6,2 ± 1,6	4,5 ± 1,5	1,8 ± 1,3	1,0 ± 0,2
Aquosa	31,8 ± 12,5	31,8 ± 18,3	4,2 ± 0,6	52,7 ± 4,3	66,1 ± 5,2	79,6 ± 7,3
Emulsão	16,6 ± 8,5	36,9 ± 15	77,1 ± 2,6	10,9 ± 5,8	30,1 ± 5,3	0
Orgânica	24,4 ± 8,4	2,7 ± 0,9	1,8 ± 0,2	5,2 ± 5,6	0	0
Sólida	19,3 ± 4,5	22,6 ± 13,0	10,6 ± 1,4	26,6 ± 4,3	2,0 ± 1,0	19,4 ± 7,5

O aquecimento associado ao processo de destilação é uma das formas de quebrar emulsões persistentes pois ao fornecer energia térmica tornam-se mais instáveis as interações na fase líquida e as estruturas micelares, mas no caso destas lamas obteve-se uma quantidade considerável destas emulsões água:óleo, que permaneceram estáveis durante a destilação e após armazenamento à temperatura ambiente durante meses. Este resultado sugere que ocorreu co-destilação de alguns compostos com propriedades tensioativas, mas com suficiente pressão de vapor para serem destilados abaixo de 200 °C. As próprias lamas oleosas são emulsões muito estáveis devido à presença de asfaltenos, resinas e outros componentes naturais do petróleo que apresentam uma estrutura anfotérica com um esqueleto carbonoso rodeado por grupos polares oxigenados, o que lhes confere uma elevada capacidade de emulsificar compostos apolares em soluções aquosas. (Figura 3.10).

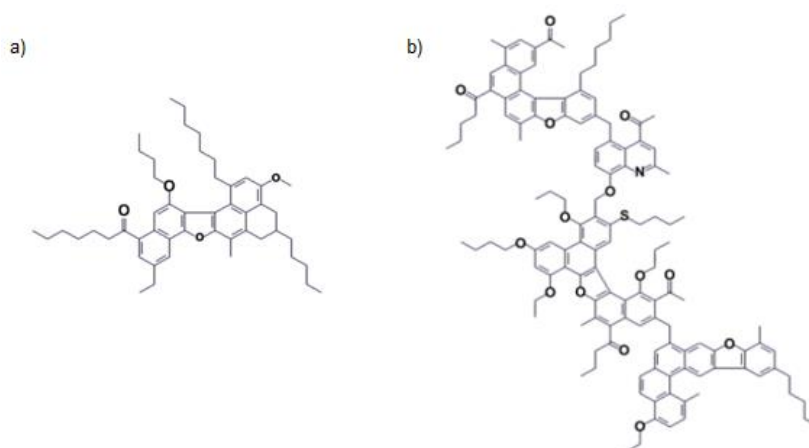


Figura 3.10: Estrutura proposta para a) alcatrões e b) asfaltenos presentes em frações de petróleo provenientes do Cazaquistão

(adaptado de (Imanbayev et al., 2017))

A presença de diversos grupos funcionais oxigenados, que podem estabelecer ligações por pontes de hidrogénio com as moléculas de água, explica a dificuldade em quebrar estas emulsões por métodos físicos. As emulsões óleo-água recuperadas durante a destilação das lamas devem conter alguns dos agentes tensioativos de maior volatilidade como por exemplo, alguns alcatrões de peso molecular mais baixo ou fragmentos de asfaltenos. Os asfaltenos presentes nas lamas e os restantes

componentes de elevado peso molecular deverão ter ficado retidos na fração não destilável (o sólido recuperado do balão de destilação), contribuindo para o seu teor de carbono e para o seu poder calorífico.

Quando as lamas apresentam um teor de água mais baixo e um teor de óleo mais elevado é possível esgotar toda a água sob a forma de emulsão e ainda recuperar uma fração representativa de óleo (fase orgânica). Para a maior parte das lamas esta fração foi residual, mas no caso da lama LH1 representou 24,4% da massa inicial de lama, podendo esta fração ser reintroduzida no processo de refinação.

Durante a destilação, são recolhidos produtos gasosos, que representaram entre 1,0 a 7,9% da massa inicial de lama. Estes produtos gasosos são essencialmente compostos por gases permanentes, provenientes dos resíduos de petróleo e que ficaram retidos na estrutura emulsificada das lamas, e foram libertados quando esta estrutura se desorganizou devido à energia térmica fornecida durante a destilação. Por vezes, ocorreu a nebulização de uma fração vestigial dos líquidos mais voláteis, apesar de o Erlenmeyer utilizado para recolher os produtos líquidos da destilação estar refrigerado em banho de gelo durante todo processo. Estes líquidos nebulizados após repouso condensaram na superfície interna dos sacos Tedlar pelo que apesar de afetarem a determinação do rendimento de gases não interferiram significativamente na avaliação da sua composição.

Na Figura 3.11 representam-se os rendimentos de destilação para os diferentes produtos obtidos bem como o resíduo não destilado de forma a evidenciar o produto dominante para cada lama.

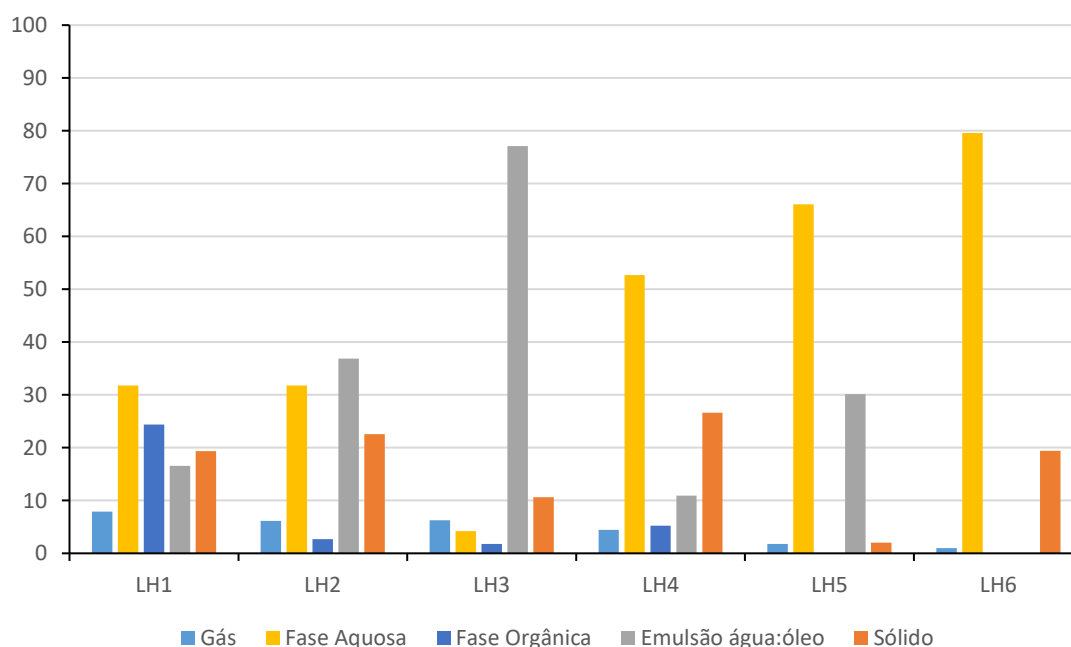


Figura 3.11: Comparação dos rendimentos das diferentes lamas sujeitas ao processo de destilação simples

A partir das lamas LH4, LH5 e LH6 obteve-se predominantemente fase aquosa (53 a 80%), enquanto a partir da lama LH3 obteve-se principalmente emulsão água:óleo (77%) . No caso das lamas

LH1 e LH2, obtiveram-se quantidades mais equilibradas dos diferentes produtos e do sólido não destilado, com exceção da fase orgânica em que há uma acentuada diferença (24 e 2%).

Estas diferenças de composição e de comportamento na destilação evidenciam a heterogeneidade destes resíduos que por isso requerem a utilização de processos específicos e adequados à sua valorização e tratamento.

3.4 Caracterização dos produtos da destilação

3.4.1 Fase gasosa

No gráfico da Figura 3.12 estão representados os compostos da fase gasosa, obtidos por destilação das diferentes lamas oleosas.

Os gases permanentes incluídos nesta análise corresponderam a mais de 90% (m/m) dos produtos gasosos e incluíram dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), azoto (N_2), metano (CH_4), hidrogénio (H_2), sulfureto de hidrogénio (H_2S), etano (C_2H_6) e etileno (C_2H_4). Os restantes 10% poderão corresponder a vapor de água e alguns componentes minoritários.

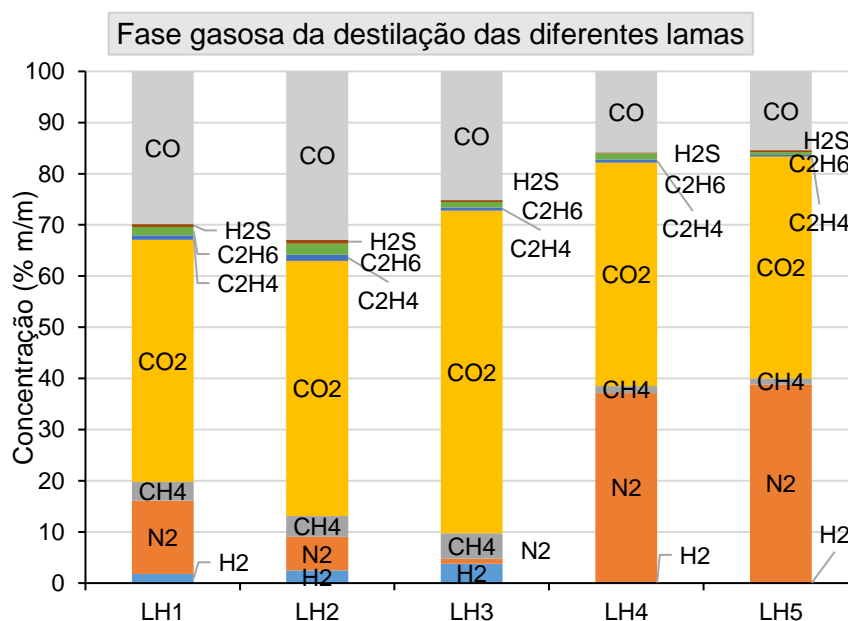


Figura 3.12: Composição da fase gasosa recolhida durante a destilação das diferentes lamas

O CO_2 , o N_2 e o CO foram os produtos dominantes sendo que destes só o CO contribui para o poder calorífico da fase gasosa, calculado como média ponderada do poder calorífico específico dos gases referidos acima. Os gases obtidos a partir das lamas LH1, LH2 e LH3 apresentam um poder calorífico entre 8,3 e 10,4 MJ/kg, refletindo uma maior concentração relativa de monóxido de carbono, bem como de alguns componentes minoritários, mas com um poder calorífico elevado, como é o caso

do hidrogénio, metano, etano e etileno. Já as lamas LH4 e LH5, não só apresentaram um baixo rendimento de gases, mas também originaram os gases com poder calorífico mais baixos (3,4 e 2,7 MJ/kg) como seria de esperar dada a elevada concentração de $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ nessas misturas gasosas.

As concentrações elevadas de CO_2 podem resultar de processos de oxidação bem como da injeção deste gás nos poços de petróleo para melhorar a sua recuperação (Haro, de Paula Gomes, & Rodrigues, 2018).

O azoto também é usado para melhorar a remoção de emulsões água-óleo, durante a lavagem de tanques e depósitos (Douglas Meyer et al., 2006)

A presença de sulfureto de enxofre era expectável e varia entre 0,3 e 0,7% da massa total do gás recolhido. A composição do gás de pirólise de lamas de esgoto, embora não comparável diretamente, revela também a presença de gases semelhantes, pelo que se pode deduzir que as lamas de esgoto têm alguma mistura com produtos sulfurados (Tomasí Morgano, Leibold, Richter, Stapf, & Seifert, 2018). O petróleo bruto contém estes gases entre outros pelo que os resíduos de petróleo contidos nas lamas podem justificar a sua presença (Handwerk & Gary, 2001). A presença de CO_2 e de CH_4 pode também ser justificada pela decomposição térmica parcial de longas cadeias de hidrocarbonetos que existem nas lamas (X. Zhou, Jia, Qu, Fan, & Wang, 2017).

A elevada concentração de CO_2 também se pode relacionar com a dissolução deste gás na fração aquosa da lama, pois este gás apresenta um momento dipolar significativo que favorece a sua interação com a água ao contrário de moléculas apolares como o hidrogénio ou o metano (Brady et al., 2000).

3.4.2 Fase aquosa

A fase líquida que destila em primeiro lugar é a fase aquosa e é recolhida sob a forma de um líquido transparente e uniforme (Figura 3.13).

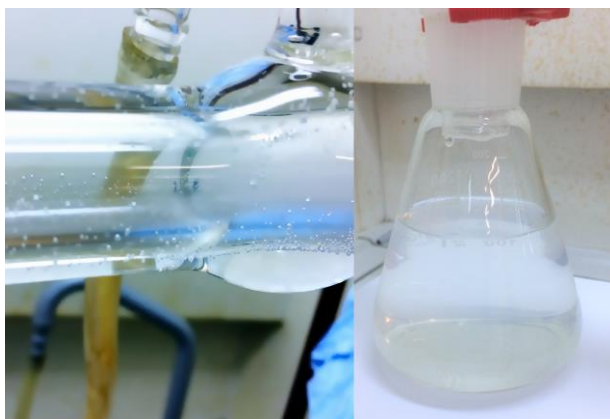


Figura 3.13: Imagens do aspeto da fase aquosa no momento de destilação

Após a destilação esta fase aquosa foi colocada ao abrigo da luz e refrigerada para evitar fenómenos de foto-oxidação que causam uma evolução da sua cor para tonalidade de amarelo, laranja e castanho, quando esta fase é mantida exposta à luz e à temperatura ambiente.

Na fase final da destilação da fase aquosa pode ocorrer alguma co-destilação de emulsão que após repouso se separa formando uma camada fina de óleo na superfície desta fase. A presença destes resíduos de óleo também justifica o aspeto ligeiramente diferente das fases aquosas obtidas a partir das diferentes lamas pois observa-se alguma turvação nas fases aquosas com mais componentes emulsificados (Figura 3.14).

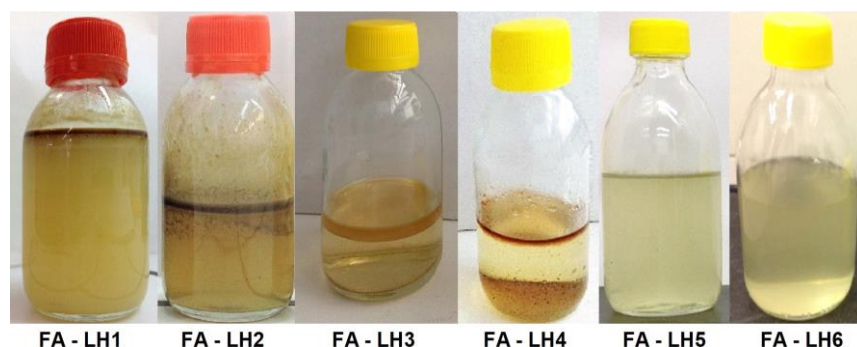


Figura 3.14: Aspeto das fases aquosas (FA) obtidas por destilação simples das diferentes lamas

A fase aquosa apresenta uma quantidade significativa de compostos dissolvidos e em suspensão pelo que necessita de remediação através de métodos apropriados. O rendimento de fase aquosa apresentou valores entre 4,2 e 80%, e correspondeu à maior parte dos líquidos destiláveis, exceto para as lamas LH1, LH2 e LH3, (Fig. 3.15). A destilação da água permite obter uma redução do volume de lamas oleosas, e um aumento do seu poder calorífico evitando no entanto, as emissões de compostos aromáticos e sulfurados que ocorrem durante a secagem de lamas ao ar (Diya'uddeen, Daud, & Abdul Aziz, 2011; El-Naas, Surkatti, & Al-Zuhair, 2016).

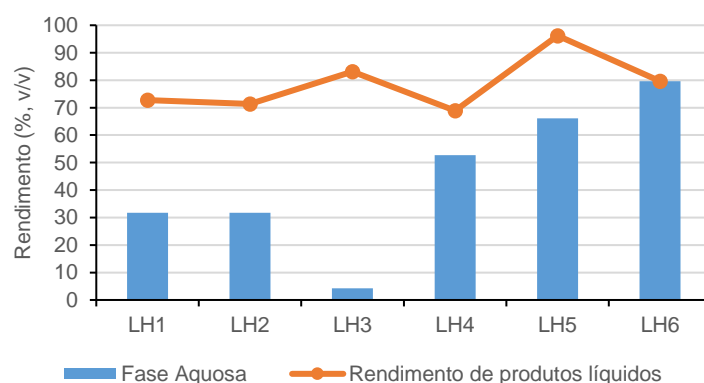


Figura 3.15: Rendimento de fase aquosa e rendimento total de destilação (Fase aquosa + Emulsão água:óleo + óleo) para as diferentes lamas.

A fase aquosa foi caracterizada quanto a pH, condutividade, CQO, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, e compostos fenólicos totais. Os parâmetros avaliados para a fase aquosa são apresentados na Tabela 3.13, em comparação com os valores de referência para “descarga de águas residuais em águas superficiais e do litoral, em águas territoriais, em águas subterrâneas e no solo, assim

como à descarga em coletores, quando tal expressamente referido", anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98 (Decreto-Lei n.º 236/98, 1998).

O CQO e o teor de fenólicos das fases aquosas destiladas apresentam valores muito superiores aos limites admissíveis para a descarga de águas residuais evidenciando a necessidade de um tratamento extenso destes efluentes.

Tabela 3.13: Parâmetros de referência avaliados nas fases aquosas obtidas a partir das lamas.

Valores Analisados	Fase Aquosa					Valor de referência*
	LH1	LH3	LH4	LH5	LH6	
pH [Escala Sorenson]	8,4	7,5	7,4	5,5	5,3	6,0 - 9,0
Condutividade [mS/cm]	13,636	14,811	27,411	0,944	1,141	n.a
CQO [mg/L O ₂]	50140	40522	27450	4411	16667	150
Sólidos Totais [mg/L]	0,267	5,977	4,894	0,227	0,121	n.a
Sólidos Fixos [mg/L]	0,161	0,094	0,133	0,150	0,106	n.a
Sólidos Voláteis [mg/L]	0,106	5,883	4,761	0,077	0,015	n.a
Fenólicos [mg/L C ₆ H ₅ OH]	1089,5	866,0	1576,6	499,1	147,9	0,5

* ANEXO XVIII do Decreto lei n.º 236/98

As fases aquosas obtidas a partir das lamas LH3 e LH4 apresentaram um teor muito elevado de sólidos voláteis quando comparadas com as restantes fases aquosas. O CQO foi particularmente elevado para as fases aquosas das lamas que apresentaram maior rendimento de óleo, sugerindo a presença de hidrocarbonetos aromáticos e compostos oxigenados alifáticos e aromáticos, dissolvidos ou em suspensão. Os teores de sólidos fixos foram relativamente baixos o que indica que a fração mineral destas lamas tem baixa solubilidade em água. Os compostos fenólicos totais também foram mais abundantes nas lamas com maior teor de óleos o que se justifica pelo facto de este tipo de compostos existirem no petróleo bruto (Handwerk & Gary, 2001).

Para caracterizar melhor a componente orgânica das fases aquosas efetuou-se a sua extração com solvente orgânico, derivatização e análises por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Os principais compostos detetados bem como as respetivas janelas de retenção e áreas cromatográficas relativas apresentam-se na Tabela 3.14. Foram identificados os picos cromatográficos cujas áreas relativas foram superiores a 0,60% e que apresentavam espetros de massa suficientemente distintos do ruído de fundo para permitir fazer a sua identificação. A fase aquosa com maior concentração de componentes orgânicos foi a obtida a partir da lama LH4, e o respetivo perfil cromatográfico apresenta-se na Figura 3.16.

Verifica-se uma predominância de ácidos orgânicos e de compostos fenólicos, encontrando-se também alguns álcoois, hidrocarbonetos alifáticos e ácidos gordos. Os compostos foram identificados por comparação dos respetivos espetros de massa e da ordem de eluição com padrões injetados nas mesmas condições ou espetros das bibliotecas de espetros NIST e WILEY.

Tabela 3.14: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS em extratos das fases aquosas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas.

Pico nº	Janela de retenção	Nome do composto	Peso Molecular	Cas #	Grupo funcional	Área relativa (%)				
						LH1	LH3	LH4	LH5	LH6
1	3,1 – 3,17	Ácido acético	60	64-19-7	Ácido carboxílico	-	3,38	1,01	0,26	-
2	5,39	Butanol	74	71-36-3	Álcool	-		0,87	-	-
3	5,47 – 5,52	Ácido propanóico	74	79-09-4	Ácido carboxílico	-	11,55	3,94	0,93	-
4	6,83 – 6,9	Ácido 2-metilpropanóico	88	79-31-2	Ácido carboxílico	-	4,27	2,99	0,99	-
5	9,2 – 9,24	Ácido butanóico	88	107-92-6	Ácido carboxílico	-	16,69	13,02	4,15	-
6	10,75 – 11,35	Ácido 2-metilbutanóico	102	116-53-0	Ácido carboxílico	1,65	7,54	33,40	76,93	17,04
7	11,89	Ácido 2-butenóico	86	3724-65-0	Ácido carboxílico	-	0,95	0,26	-	-
8	12	Ácido 3-metilbutanóico	102	503-74-2	Ácido carboxílico	-	8,27	4,91	2,52	-
9	14,67 – 14,68	2,2,4,6,6-Pentametilheptano	170	13475-82-6	Hidrocarboneto alifático	3,36	-	-	-	2,10
10	14,86 – 14,93	Ácido pentanóico	102	109-52-4	Ácido carboxílico	-	15,52	16,22	5,52	-
11	18,85 – 18,87	Ácido 4-metilpropanóico	116	646-07-1	Ácido carboxílico	-	0,68	3,52	-	-
12	19,41 – 19,44	Fenol	94	108-95-2	Fenol	-	1,76	1,60	-	-
13	21,22 – 21,27	Ácido hexanóico	116	142-62-1	Ácido carboxílico	-	4,11	2,80	0,66	-
14	26,15 – 26,17	2-Metilfenol	108	95-48-7	Derivado fenólico	-	2,07	2,93	4,92	-
15	27,77 – 27,80	Ácido heptanóico	130	111-14-8	Ácido carboxílico	-	1,67	0,43	-	-
16	32,93	Ácido octanóico	144	124-07-2	Ácido carboxílico	-	0,92	0,40	-	-
17	35,3 – 35,31	Ácido nonanóico	158	112-05-0	Ácido carboxílico	-	0,40	0,24	-	-
18	36,26	Ácido 3-fenilpropiónico	150	501-52-0	Ácido carboxílico	-	-	1,48	-	-
19	36,95 – 36,96	Ácido decanóico	172	334-48-5	Ácido carboxílico	-	0,49	0,23	-	-
20	38,86	Ácido dodecanóico	200	143-07-7	Ácido carboxílico	-	0,80	0,08	-	-
21	40,5	Ácido 13-oxo-etilpentadecanóico	284	nd	Ácido carboxílico	5,75	-	-	-	-
22	40,67	1-Hexadecanol	242	36653-82-4	Álcool	-	-	-	-	1,56
23	40,91 – 40,93	Hexa-hidro-3-(2-metilpropil)-pirrole [1,2-a] pirazina-1,4-diona	210	5654-86-4	Cetona cíclica azotada	-	0,99	0,26	-	-
24	41,17 – 41,18	Ácido palmítico	256	57-10-3	Ácido gordo	-	0,82	0,06	-	-
25	41,37	Ácido linoleico	280	60-33-3	Ácido gordo	8,67	-	-	-	-
26	41,39 – 41,4	Ácido oleico	282	112-80-1	Ácido gordo	10,61	-	-	-	2,61
27	41,5	Ácido esteárico	284	57-11-4	Ácido gordo	3,08	-	-	-	

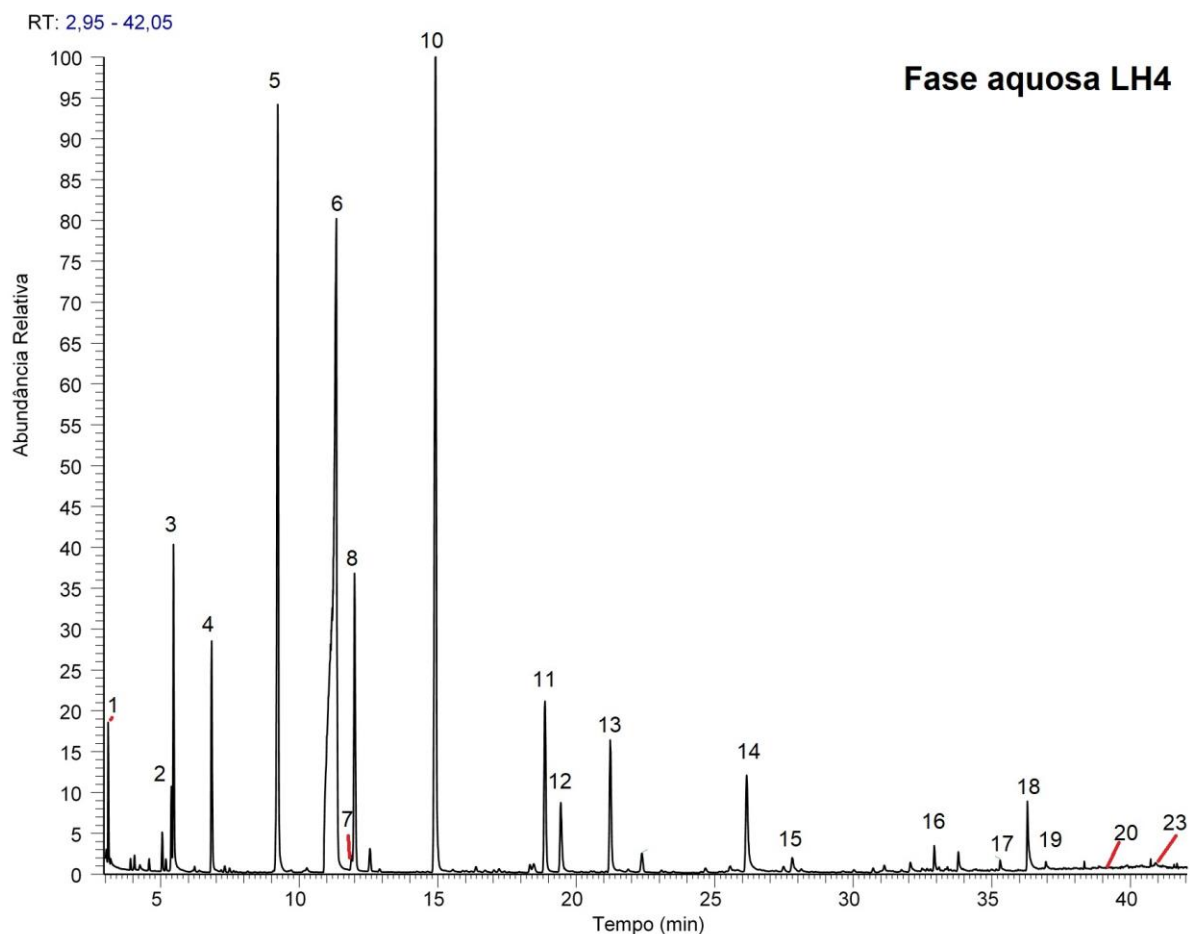


Figura 3.16: Cromatograma dos componentes orgânicos presentes na fase aquosa LH4, com identificação dos picos com áreas mais significativas

As áreas dos compostos identificados na Tabela 3.14 corresponderam a 82 a 95% da área total nos perfis cromatográficos das fases aquosas obtidas a partir das lamas LH3, LH4 e LH5.

Já no caso das lamas LH1 e LH6, as fases aquosas destiladas foram menos ricas em componentes orgânicos, mas apresentaram concentrações não vestigiais de ácidos gordos o que indica ter ocorrido alguma mistura de lamas provenientes da refinação de óleos alimentares. Esta mistura não deveria ocorrer uma vez que se trata de adicionar um resíduo não perigoso a um resíduo perigoso, o que é interdito pelo decreto-lei n.º 73/2011. Na Figura 3.17 apresenta-se o perfil cromatográfico da lama LH1 no qual foram detetados os ácidos linoleico, oleico e esteárico.

Apesar do baixo teor de compostos fenólicos detetados na fase aquosa da lama LH1, o seu elevado CQO e baixo teor de sólidos fixos é indicativo da presença de compostos orgânicos; alguns poderão não ser detetados nesta análise devido ao seu elevado peso molecular que poderá limitar a sua volatilização no injetor do cromatógrafo.

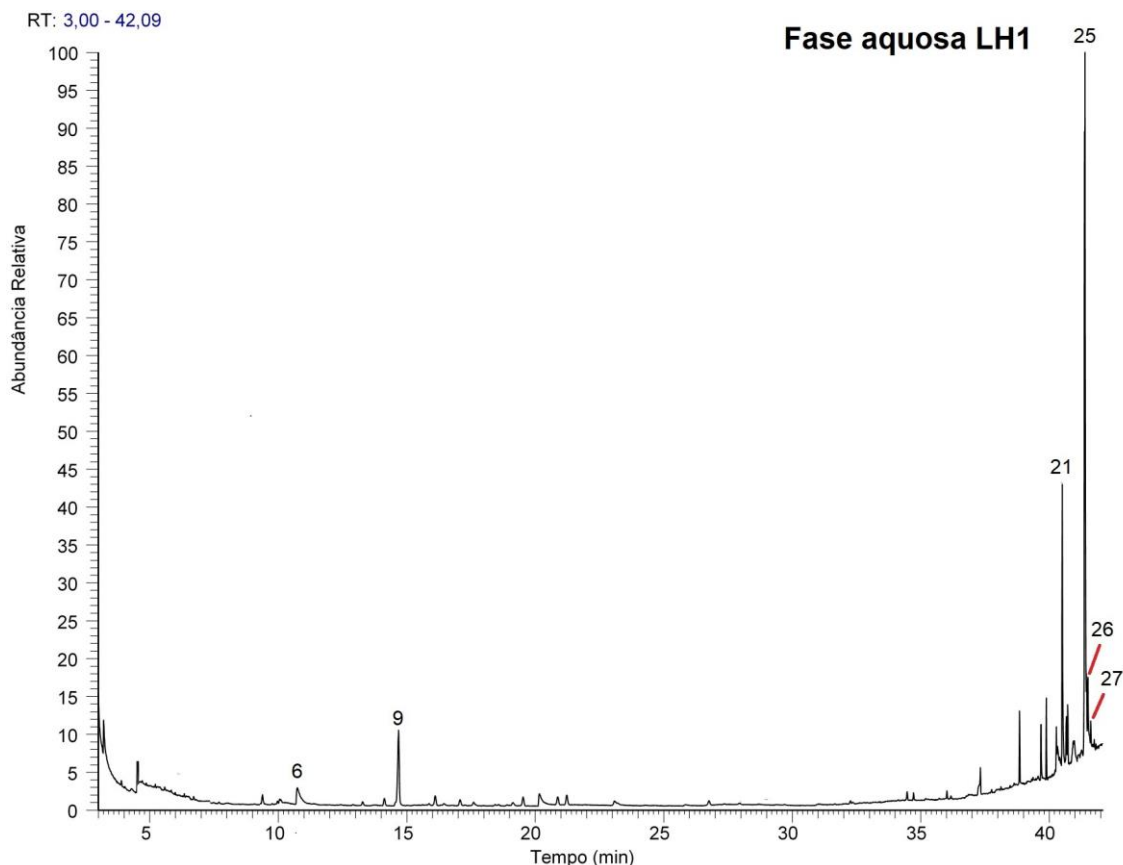


Figura 3.17: Perfil cromatográfico da fase aquosa LH1, com identificação dos picos com áreas mais significativas

Estes componentes orgânicos de elevado peso molecular podem ser arrastados pelo vapor de água sob a forma de gotículas nebulizadas e contribuirão assim para o teor de compostos orgânicos na fase aquosa, apesar de não estarem exatamente dissolvidos e de não serem suficientemente voláteis para poderem ser analisados por cromatografia gasosa. O aspeto turvo de algumas fases aquosas é indiciador dessa possibilidade, especialmente no caso das lamas LH1 e LH2.

3.4.3 Fase orgânica

A fase orgânica destilada é óleo viscoso com um aspeto semelhante a óleo de pirólise, e que foi apenas possível isolar durante a destilação das lamas LH1 a LH4 (Fig.3.18). A lama LH5 continha algum óleo mas este foi recuperado sob a forma de emulsão água:óleo enquanto a partir da lama LH6 não foi recuperada qualquer emulsão ou fase orgânica, estando provavelmente a fração orgânica adsorvida no sólido não destilável que restou no balão. As fases orgânicas destiladas foram caracterizadas quanto à sua composição elementar, teor de compostos fenólicos totais, e poder calorífico superior e inferior (Tabela 3.15).

Como seria de esperar tendo em conta a sua origem estes óleos apresentam elevado teor de carbono (entre 80,5 e 85,3%) e elevado poder calorífico superior (entre 41,5 e 45,1 MJ/kg).

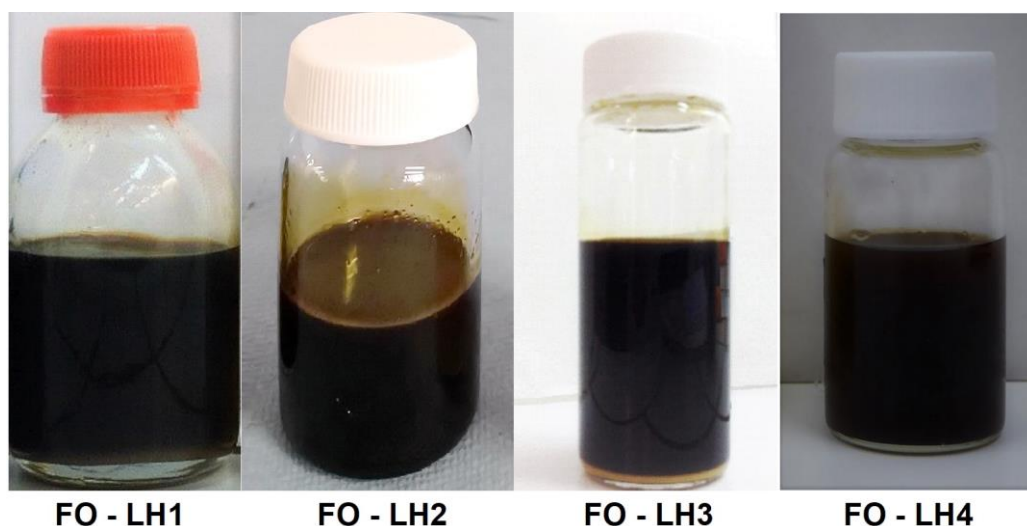


Figura 3.18 : Aspeto das fases orgânicas obtidas na destilação das diferentes lamas.

O teor de compostos fenólicos é elevado pois tratam-se de componentes com alguma volatilidade que se podem acumular nesta fração durante a destilação. Apesar de serem compostos oxigenados têm uma razão O/C relativamente baixa pelo que não têm um impacto muito negativo no poder calorífico.

Tabela 3.15: Composição elementar, teor de fenólicos totais e poder calorífico das fases orgânicas recolhidas durante a destilação das lamas.

Propriedades	Fase orgânica			
	LH1	LH2	LH3	LH4
C (% ,tq)	85,3 ± 0,9	84,4 ± 1,2	80,5 ± 0,0	82,7 ± 0,8
H (% ,tq)	12,5 ± 0,5	13,0 ± 0,3	12,5 ± 0,3	12,8 ± 1,5
N (% , tq)	0,3 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,3 ± 0,0
S (% ,tq)	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,0	0,9 ± 0,0	0,7 ± 0,0
O (%)*	1,3	2,1	5,4	3,5
Fenólicos [mg/L C ₆ H ₅ OH]	13096 ± 1628,7	22389 ± 838,0	16794 ± 199,6	27789 ± 638,6
PCS (MJ/kg)	43,76	45,14	41,48	42,60
PCI (MJ/kg)	41,05	42,33	38,78	39,84

*Calculado por diferença

As fases orgânicas recolhidas são líquidos ricos em carbono, com um baixo teor de oxigénio, azoto ou enxofre que podem ser reintegrados no processo de refinação ou serem utilizados como combustível bruto para caldeiras industriais. Os óleos de pirólise obtidos de lamas oleosas, apresentam de igual forma valores elevados de carbono (84,69%) e hidrogénio (11,81%), com um teor de oxigénio baixo (1,48%) (Shen et al., 2016). Relativamente à composição de óleos recuperados por extração com solventes o resultado foi idêntico tendo Li e colaboradores observado um teor de carbono de 83,61%, hidrogénio 11,23% e oxigénio 2,38%, na extração com tolueno, nafta e éter de petróleo (Z. Li et al., 2017). Estes resultados são atrativos para a sua aplicação energética conforme já referido.

A composição das fases orgânicas foi avaliada por GC-MS após diluição num solvente apropriado e secagem para remover resíduos de água emulsificada. Na Figura 3.19 apresentam-se os perfis de hidrocarbonetos presentes nos óleos destilados a partir das lamas LH3 e LH4.

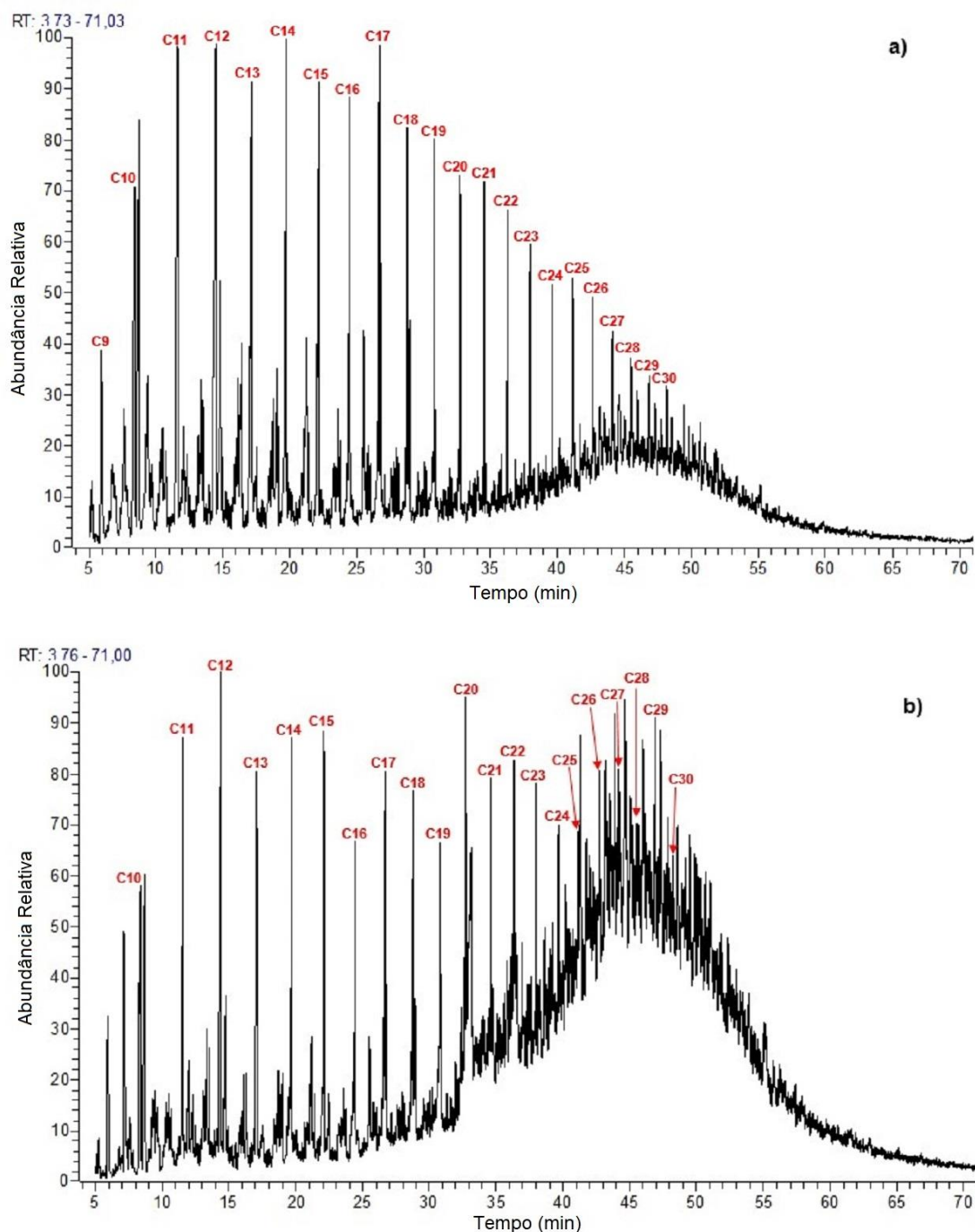


Figura 3.19: Perfis de hidrocarbonetos (detetados em modo de seleção do íão 57), presentes nas fases orgânicas provenientes da destilação das lamas: a) LH3 e b) LH4

Tabela 3.16: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS nas fases orgânicas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas (picos de 1 a 21)

Pico nº	Janela de retenção	Nome do composto	Peso Molecular	Cas #	Grupo funcional	Área relativa (%)			
						LH1	LH2	LH3	LH4
1	5,16 - 5,23	1,3-Dimetilbenzeno	106	108-38-3	Derivado benzénico	2,30	1,19	2,32	1,81
2	5,7 - 5,76	1,2-Dimetilbenzeno	106	95-47-6	Derivado benzénico	1,69	0,74	1,33	1,81
3	5,88 - 6,06	Nonano	128	111-84-2	Hidrocarboneto alifático	0,00	0,15	0,22	0,05
4	7,55 - 7,62	1-Metiletilbenzeno	120	98-82-8	Derivado benzénico	1,21	1,02	2,12	0,73
5	7,75 - 8,34	1,3,5-Trimetilbenzeno	120	108-77-8	Derivado benzénico	0,64	0,49	0,56	0,20
6	8,1 - 8,44	1-(etil)-4-metilbenzeno	120	620-14-4	Derivado benzénico	0,62	1,60	0,85	0,46
7	8,28 - 8,7	Decano	142	124-18-5	Hidrocarboneto alifático	0,00	0,00	0,40	0,07
8	8,49 - 8,54	1,2,3 trimetilbenzeno	120	526-73-8	Derivado benzénico	2,28	-	4,17	0,90
9	9,23 - 9,33	1-(etil)-3-metilbenzeno	120	620-14-4	Derivado benzénico	0,96	0,99	2,05	0,45
10	9,6 - 9,68	2-Propenilbenzeno	118	300-57-2	Derivado benzénico	0,35	0,35	0,54	0,23
11	9,87 - 10,17	1-Propinilbenzeno	116	673-32-5	Derivado benzénico	0,49	0,07	1,43	0,37
12	10,08 - 10,29	α -Metilbenzenoacetaldeido (alfa ou à)	134	93-53-8	Aldeído	0,68	0,53	0,59	0,24
13	10,29 - 10,36	p-Cimeno	134	99-87-6	Derivado benzénico	0,35	0,49	0,87	0,18
14	10,85 - 10,94	m-Cimeno	134	527-84-4	Derivado benzénico	-	0,65	1,51	0,36
15	11,05 - 11,15	o-Cimeno	134	535-77-3	Derivado benzénico	0,60	0,71	1,66	0,12
16	11,51 - 11,65	Undecano	156	1120-21-4	Hidrocarboneto alifático	0,39	0,46	0,91	0,18
17	12,07 - 12,14	3-Etil-o-xileno	134	933-98-2	Derivado benzénico	-	0,44	1,02	0,16
18	12,18 - 12,24	1,2,3,4-Tetrametilbenzeno	134	488-23-3	Derivado benzénico	-	0,27	0,85	0,14
19	12,95 - 12,99	3-Metil-indeno	130	767-60-2	Hidrocarboneto aromático	0,87	0,54	0,79	0,24
20	13,04 - 13,09	1,2-Dimetil-3 vinil-1,4 ciclohexadieno	134	62338-57-2	Hidrocarboneto alifático	-	0,49	0,93	0,25
21	13,93 - 13,98	Naftaleno	128	91-20-3	Hidrocarboneto aromático	1,57	0,46	1,42	0,46

Tabela 3.17: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS nas fases orgânicas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas (picos de 22 a 45)

22	14,34 - 14,46	Dodecano	170	112-40-3	Hidrocarboneto alifático	0,18	0,42	0,41	0,44
23	16,11 - 16,21	6-Metiltetralina	146	1680-51-9	Hidrocarboneto aromático	-	0,67	0,87	0,28
24	16,93 - 17,02	(1E)-1-Etilideno-1H-indeno	142	2471-83-2	Hidrocarboneto aromático	1,17	1,10	2,09	0,36
25	17,07 - 17,16	Tridecano	184	629-50-5	Hidrocarboneto alifático	0,20	0,41	0,38	0,15
26	17,37 - 17,45	2-Metilnaftaleno	142	91-57-6	Hidrocarboneto aromático	-	0,54	0,88	0,32
27	17,55 - 17,63	1,4-Dimetiltetralina	160	4175-54-6	Hidrocarboneto aromático	-	0,44	0,50	0,13
28	18,14 - 18,21	6-Etiltetralina	160	22531-20-0	Hidrocarboneto aromático	-	0,29	0,43	-
29	19,17 - 19,23	Bifenilo	154	92-52-4	Bifenilo	0,18	0,27	0,19	-
30	19,44 - 19,59	2,6-Dimetiltetralina	160	1076-61-5	Hidrocarboneto aromático	-	0,90	1,23	0,39
31	19,66 - 19,75	Tetradecano	198	629-59-4	Hidrocarboneto alifático	0,34	0,55	0,40	0,23
32	19,84 - 19,88	1,8-Dimetilnaftaleno	156	569-41-5	Hidrocarboneto aromático	-	1,49	0,83	0,27
33	20,18 - 20,24	1,4-Dimetilnaftaleno	156	571-58-4	Hidrocarboneto aromático	0,55	0,63	1,22	0,31
34	20,26 - 20,33	1,3-Dimetilnaftaleno	156	575-41-7	Hidrocarboneto aromático	-	0,40	0,47	0,14
35	20,66 - 20,72	1-Etilnaftaleno	156	1127-76-0	Hidrocarboneto aromático	-	0,27	0,42	0,28
36	22,11 - 22,18	Pentadecano	212	629-62-9	Hidrocarboneto alifático	0,22	0,46	0,44	0,16
37	22,24 - 22,3	2-Isopropilnaftaleno	170	2027-17-0	Hidrocarboneto aromático	-	0,35	0,52	0,15
38	22,77 - 22,82	1,6,7-Trimetilnaftaleno	170	2245-38-7	Hidrocarboneto aromático	-	0,27	0,43	0,13
39	23,26 - 23,3	2,3,6-Trimetilnaftaleno	170	839-26-5	Hidrocarboneto aromático	0,38	0,58	0,58	0,28
40	23,36	4,6,8-Trimetilazuleno	170	941-81-1	Hidrocarboneto aromático	-	-	0,29	-
41	23,63 - 23,7	1,4,5-Trimetilnaftaleno	170	2131-41-1	Hidrocarboneto aromático	-	0,50	0,73	0,37
42	24,09 - 24,15	Fluoreno	166	86-73-7	Hidrocarboneto aromático	0,16	0,18	0,23	0,12
43	24,43 - 24,49	Hexadecano	226	544-76-3	Hidrocarboneto alifático	0,45	0,72	0,62	0,50
44	24,51 - 24,56	1,4-Dihidrofloreno	168	41593-21-9	Hidrocarboneto aromático	0,16	0,32	0,50	0,25
45	24,67 - 25	1,4,5,8-Tetrametilnaftaleno	184	2717- 99-7	Hidrocarboneto aromático	-	0,12	0,22	-

Tabela 3.18: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS nas fases orgânicas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas (picos de 46 a 69)

46	26,68 - 26,76	Heptadecano	240	629-78-7	Hidrocarboneto alifático	0,34	0,29	0,52	0,22
47	26,77 - 26,90	(2-metil[1,1'-bifenil] -3-metanol)	198	76350-90-8	Bifenilo	0,17	0,19	0,41	0,12
48	28,43 - 28,48	Fenantreno	178	85-01-8	Hidrocarboneto aromático	0,32	0,33	0,34	0,14
49	28,75 - 28-81	Octadecano	254	593-45-3	Hidrocarboneto alifático	0,25	0,30	0,30	0,10
50	30,77 - 30,85	Nonadecano	268	629-92-5	Hidrocarboneto alifático	0,64	0,78	0,99	0,35
51	31,28 - 31,3	2-Metilantraceno	192	613-12-7	Hidrocarboneto aromático	0,22	0,28	0,41	-
52	31,34	Palmitato de metilo	270	112-39-0	Éster de ácido carboxílico	-	-	-	0,37
53	32,67 - 32,74	Eicosano	282	112-95-8	Hidrocarboneto alifático	0,29	0,40	0,34	0,80
54	33,08 - 33,13	2-Etilantraceno	206	52251-71-5	Hidrocarboneto aromático	0,08	0,19	0,21	-
55	33,14	Ácido palmítico	256	57-10-3	Ácido carboxílico	-	-	-	5,08
56	33,44 - 33,51	4,5-Dimetilfenantreno	206	3674-69-9	Hidrocarboneto aromático	0,20	0,30	0,47	0,29
57	33,56 - 33,60	3,6-Dimetilfenantreno	206	1576-67-6	Hidrocarboneto aromático	0,14	0,32	0,27	-
58	33,65 - 35,69	1,7-Dimetilfenantreno	206	483-83-4	Hidrocarboneto aromático	-	-	0,16	0,17
59	33,79 - 33,82	9,10-Dimetilantraceno	206	781-43-1	Hidrocarboneto aromático	-	0,28	0,21	0,13
60	34,51 - 34,57	Eneicosano	296	629-94-7	Hidrocarboneto alifático	0,30	0,58	0,37	0,33
61	34,64	Oleato de metilo	296	112-102 -9	Éster de ácido carboxílico	-	-	-	0,66
62	34,91 - 34,93	1-Fenilnaftaleno	204	605-02-7	Hidrocarboneto aromático	-	0,09	0,19	-
63	35,09	Estearato de metilo	298	112-61-8	Éster de ácido carboxílico	-	-	-	0,12
64	35,64 - 35,89	2,3,5 trimetilfenantreno	220	3674-73-5	Hidrocarboneto aromático	0,12	0,13	0,34	-
65	36,27 - 36,37	Docosano	310	629-97-0	Hidrocarboneto alifático	0,32	0,51	0,34	2,75
66	36,49	Ácido oleico	282	112-80-1	Ácido carboxílico	-	-	-	5,07
67	36,68	3,4,5,6-Tetrametilfenantreno	234	7343-06-8	Hidrocarboneto aromático	-	0,13	-	-
68	36,99 - 36,71	2,3-Benzofluoreno	216	243-17-4	Hidrocarboneto aromático	0,09	-	0,13	-
69	37,05	2-Metilfluoranteno	216	33543-31-6	Hidrocarboneto aromático	-	-	0,21	-

Tabela 3.19: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS nas fases orgânicas, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas (picos de 70 a 89)

70	37,45 - 37,48	1-Metilpireno	216	2381-21-7	Hidrocarboneto aromático	0,09	0,13	0,45	-
71	37,55 - 37,59	2-Metilpireno	216	3442-78-2	Hidrocarboneto aromático	0,39	-	0,21	-
72	37,95 - 38,02	Tricosano	324	638-67-5	Hidrocarboneto alifático	0,46	0,32	0,23	0,30
73	39,56 - 39,65	Tetracosano	338	646-31-1	Hidrocarboneto alifático	0,89	0,47	0,30	0,18
74	40,76 - 40,78	Ácido 2-(4-metilfenoxi) benzoico	228	21905-69-1	Ácido carboxílico	0,27	0,19	0,26	-
75	41,13 - 41,23	Pentacosano	352	629-99-2	Hidrocarboneto alifático	1,62	0,35	0,30	0,14
76	42,62 - 42,72	Hexacosano	366	630-01-3	Hidrocarboneto alifático	0,57	0,35	0,19	0,05
77	44,07 - 44,65	Heptacosano	380	593-49-7	Hidrocarboneto alifático	0,36	0,25	0,27	0,23
78	45,51	(5 α)-Colest-3-eno	370	13901-20-7	Hidrocarboneto alifático	-	-	-	1,35
79	45,48 - 45,59	Octacosano	394	630-02-4	Hidrocarboneto alifático	0,21	0,42	0,34	0,25
80	45,88	2-Colesteno	370	15910-23-3	Hidrocarboneto alifático	-	-	-	1,13
81	46,84 - 46,91	Nonacosano	408	630-03-5	Hidrocarboneto alifático	0,40	1,30	0,62	0,00
82	46,97	Colesterol	386	57-88-5	Alcool esterólico	-	-	-	2,02
83	48,13 - 48,61	Triacotano	422	638-68-6	Hidrocarboneto alifático	0,35	0,26	0,17	0,27
84	48,92 - 48,99	Octacosahidro-9,9' - bifenantreno	382	55334-18-4	Hidrocarboneto alifático	1,01	0,64	0,63	-
85	49,43 - 49,49	Hentriacotano	436	630-04-6	Hidrocarboneto alifático	1,11	0,82	0,27	0,00
86	50,6 - 50,71	Dotriacotano	450	544-85-4	Hidrocarboneto alifático	0,69	0,56	0,16	0,47
87	51,82 - 51,90	Tritriacotano	464	630-05-7	Hidrocarboneto alifático	0,23	0,15	0,27	0,31
88	52,86 - 53,92	Tetrtriacotano	478	14167-59-0	Hidrocarboneto alifático	0,12	0,75	0,15	0,29
89	55,09 - 55,2	Pentatriacotano	492	630-07-09	Hidrocarboneto alifático	0,17	0,35	0,26	0,10

Como se pode observar a fase orgânica correspondente à lama LH3 é muito mais rica em compostos orgânicos voláteis, enquanto a fase orgânica da lama LH4 apresenta sobretudo componentes de elevado peso molecular. A fase orgânica da lama LH4 apresentou vestígios de contaminação com resíduos de óleos vegetais, tal como observado na fase aquosa da lama LH1. A distribuição de números de carbono destas lamas foi avaliada por comparação com um padrão de hidrocarbonetos de C12 a C30 (Figura 3.20), e calculou-se o somatório das áreas cromatográficas relativas de todos os componentes cujos tempos de retenção se situam entre dois hidrocarbonetos adjacentes.

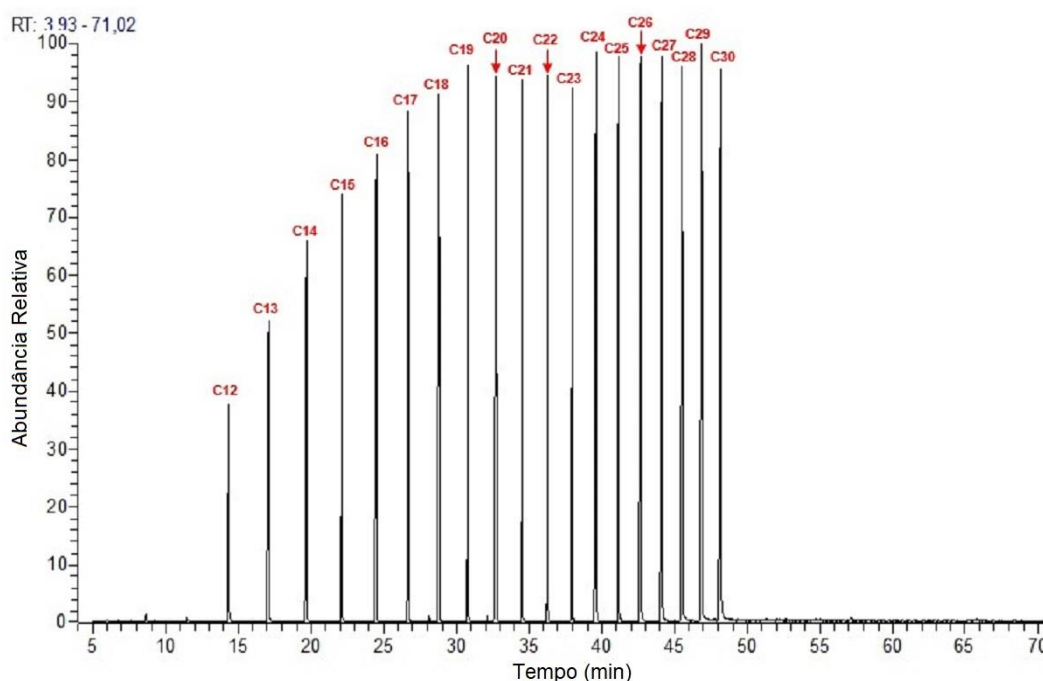


Figura 3.20: Perfil cromatográfico padrão de hidrocarbonetos saturados (em modo de seleção do ião 57), utilizado na avaliação da distribuição de números de carbono dos óleos recolhidos na destilação das lamas.

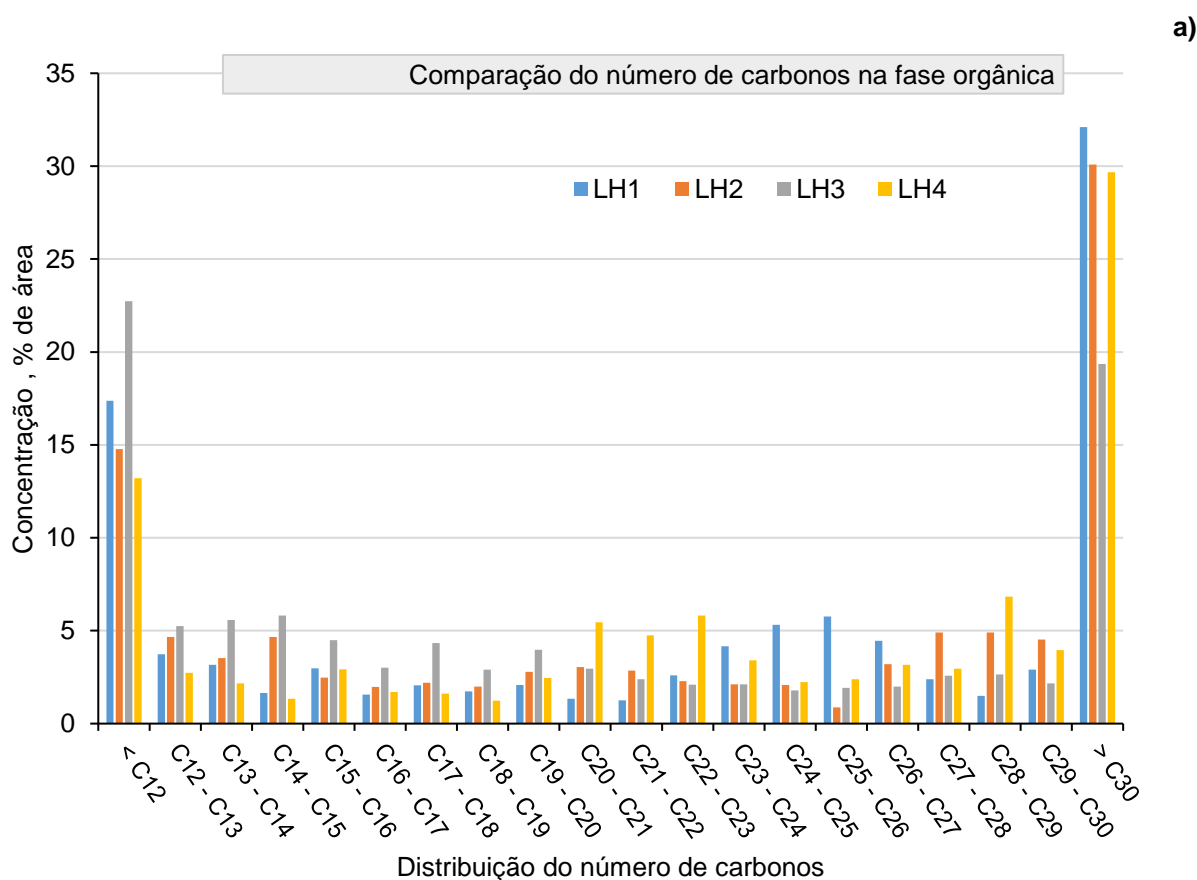
Nesta abordagem considerou-se que os componentes da fase orgânica que eluem em tempos de retenção intermédios relativamente a um par de hidrocarbonetos deverão ter um número de carbonos idêntico, o que se confirma para a maior parte dos componentes. Esta contabilização das áreas cromatográficas relativas em grupos discretos permite evidenciar o contributo dos componentes minoritários cujos picos cromatográficos têm pequenas áreas, mas que no seu conjunto contribuem para as propriedades do óleo.

A avaliação por GC-MS dos compostos das fases orgânicas obtidas por outros tratamentos em lamas oleosas foi também abordada por diversos autores, que verificaram a existência de compostos aromáticos e alifáticos entre C7 e C30 (Jia et al., 2017; Mansur, 2015), bem como compostos oxigenados e hidrocarbonetos cíclicos, álcoois e fenólicos (Z. Ma, Gao, Xie, & Li, 2014). A presença de benzeno, tolueno, etilbenzo, o-xileno, m-xileno, naftaleno e seus derivados, bem como antracenos e outros compostos identificados na fase orgânica, resulta dos componentes existentes nas lamas de

refinarias petrolíferas, como estudado por Varjani e colaboradores, demonstrando assim a sua influência negativa no ambiente e na saúde da população, quando depositadas em aterro (Varjani, Gnansounou, & Pandey, 2017). Em óleos de pirólise de lamas oleosas foram também detetados, para além dos compostos indicados, ácidos carboxílicos, estéres e aldeídos, à semelhança dos descritos na Tabela 3.14 (S. Cheng et al., 2016). Pode também ser encontrada uma pequena fração de hidrocarbonetos de massa molecular mais baixa (C1 a C14), como analisado em óleos obtidos por decomposição térmica de lamas oleosas por J. Conesa (Conesa et al., 2014). Através do perfil cromatográfico da lama LH4 que apresenta compostos de peso molecular mais pesado, podemos também deduzir que tem uma quantidade elevada de asfaltenos, comparando com as propriedades e características dos asfaltenos no petróleo (Sheu, 2002).

Na Figura 3.21 apresenta-se a distribuição de números de carbono dos componentes das fases orgânicas avaliada por comparação com o padrão de hidrocarbonetos de C12 a C30.

As fases orgânicas apresentam uma distribuição relativamente uniforme de compostos entre o C12 e o C30, verificando-se uma maior concentração relativa para o grupo dos compostos com menos de 12 carbonos (<C12) e para o grupo de compostos com mais de 30 carbonos (>C30) já que correspondem à contabilização de mais do que dois carbonos (Figura 3.21-a).



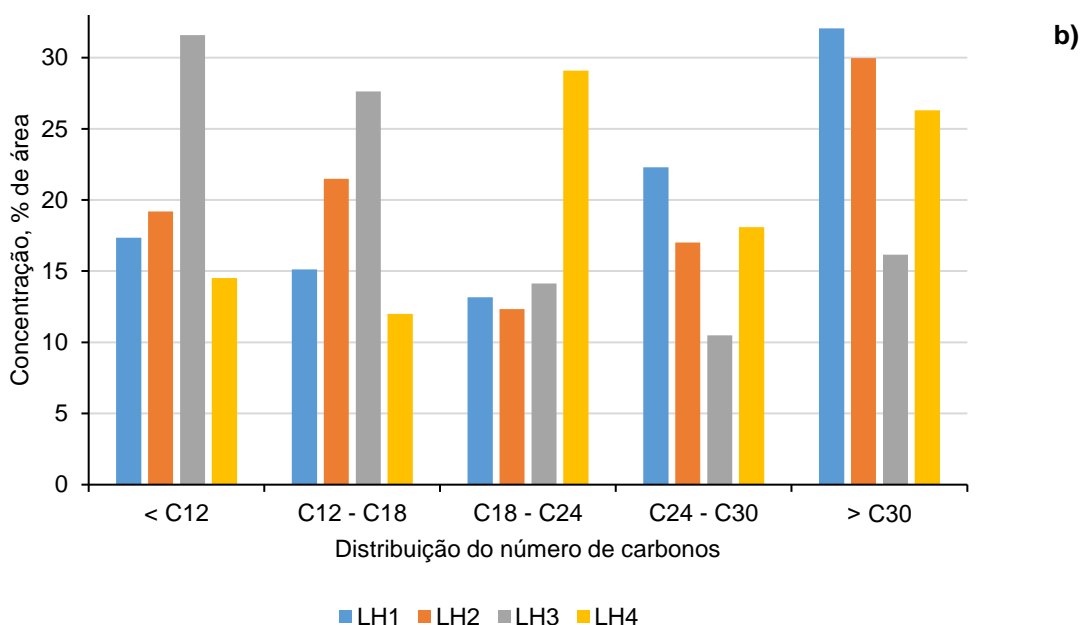


Figura 3.21: Distribuição do número de carbonos das fases orgânicas destiladas considerando intervalos de a) grupos de 2 carbonos e b) grupos de 6 carbonos

Para ter uma perspectiva mais equilibrada entre grupos consideraram-se grupos de 6 carbonos tendo-se obtido uma distribuição média que evidencia a presença de componentes mais voláteis na lama LH3 e de componentes menos voláteis nas lamas LH1 e LH2 (Fig. 3.21 b). Esta distribuição mais ou menos homogênea de componentes com números de carbono crescentes é expectável tendo em conta que é essa a distribuição de compostos no petróleo bruto, cujos resíduos contribuem para a composição das lamas (Ubani, O. ; Atagana, H.I. ;Thantsha, 2013). A mistura de lamas provenientes de caixas de separação de hidrocarbonetos na rede de distribuição, que contêm uma maior fração de produtos refinados pode contribuir para uma maior percentagem de produtos com baixo peso molecular (L. Qin et al., 2015) enquanto a mistura de óleos minerais utilizados pode contribuir para o reforço dos componentes com maior peso molecular(Jasmine & Mukherji, 2015; Ze et al., 2016).

3.4.4 Caracterização da emulsão água:óleo

A emulsão água:óleo é uma mistura densa, viscosa e relativamente estável. À temperatura ambiente, adquiriu uma consistência pastosa, semi-sólida mas após alguns dias em repouso, no escuro, observou-se uma separação parcial da fase orgânica emulsificada (fase mais escura das imagens que se apresentam na Figura 3.22), no entanto este processo de separação espontânea permite isolar uma parte do óleo emulsificado mas a restante emulsão permaneceu estável durante mais de um ano.

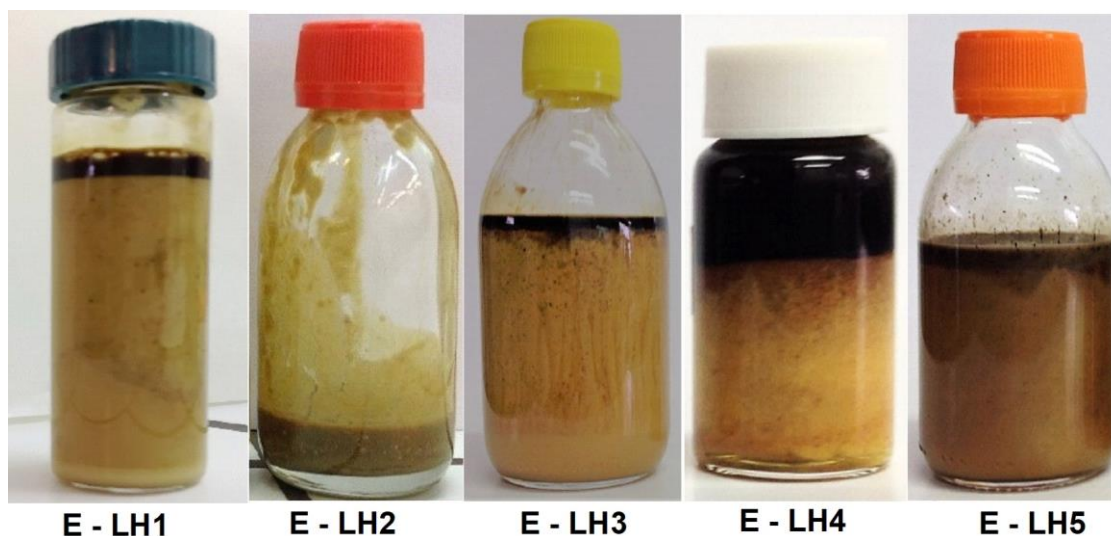


Figura 3.22: Imagens das diferentes fases água:óleo obtidas por destilação das diversas lamas

A emulsão água:óleo foi caracterizada através da sua composição elementar e do seu poder calorífico e os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 3.20. Não foi possível determinar o PCS da emulsão da lama LH5 por ser inferior ao limite de deteção do equipamento utilizado.

Estas misturas apresentam um elevado teor de água o que limita bastante o seu poder calorífico dado que o calor libertado na combustão da sua fração orgânica é quase todo consumido na vaporização da água emulsificada. Após desidratação, determinou-se a composição elementar das lamas que corresponde, portanto, à composição elementar da fração de sólidos totais, e obtiveram-se teores de carbono superiores a 60% para as lamas LH1, LH3, LH4 e LH5, o que é indicativo da presença de uma quantidade importante de hidrocarbonetos. Estes valores tão elevados justificam porque é que estas emulsões ainda apresentam um poder calorífico mensurável apesar dos seus elevados teores de água. De referir também que, tal como no caso das lamas, pode ocorrer alguma sobrestimação do teor de humidade dado que não é possível distinguir experimentalmente a perda de água da perda de compostos orgânicos voláteis, com uma pressão de vapor significativa a 105 °C.

Tabela 3.20: Composição elementar e poder calorífico da emulsão, analisada em base seca

Parâmetro	LH1	LH2	LH3	LH4	LH5
Teor de Humidade (% ,tq)	86,9	61,6	93,5	73,6	95,3
C (% ,bs)	69,3	31,2	62,4	62,6	65,1
H (% ,bs)	11,7	10,2	10,5	11,1	10,3
N (% ,bs)	0,5	0,5	6,7	1,0	6,6
S (% ,bs)	0,0	0,0	0,7	0,4	0,8
O (% ,bs)	18,5	58,1	19,7	24,9	17,2
PCS (MJ/kg, tq)	12,22	8,95	12,14	6,98	n.d
PCI (MJ/kg, tq)*	9,75	6,67	9,69	4,53	-

*valor calculado

Ainda que com um poder calorífico reduzido esta fração pode ser desidratada e utilizada como aditivo para um combustível sólido dado o seu elevado teor de carbono. Relativamente às lamas originais também apresenta um elevado teor de água, mas tem a vantagem de não ter componente mineral, dado que foi obtida por um processo de destilação.

A valorização energética desta fração emulsificada permite utilizar compostos com elevado teor de carbono da lama, pois para algumas lamas a maior parte dos compostos tipo hidrocarboneto, não foram recuperados independentemente. No caso das lamas LH5 e LH6 não foi possível recolher uma fase orgânica e no caso das lamas LH2, LH3 e LH4 esta fase orgânica foi apenas 1,8 a 5,2% da massa inicial de lama, ou seja, uma parte significativa dos componentes tipo hidrocarboneto ficaram retidos na emulsão.

3.4.5 Sólido de destilação

No final da destilação resta no balão um resíduo relativamente homogêneo que corresponde a todos os componentes não destiláveis, tanto os compostos inorgânicos como os compostos orgânicos não voláteis (Figura 3.23). Observaram-se algumas diferenças tanto no seu aspeto, mais agregado ou mais pulverizado, como na sua cor, mais ou menos escura, dependendo da lama que lhe deu origem.



Figura 3.23: Aspeto dos diferentes resíduos sólidos obtidos após a destilação das diversas lamas.

Este resíduo sólido representou uma fração significativa da lama total (entre 2 a 26,6% da massa inicial de lama) pelo que se considerou relevante fazer a sua caracterização de forma a poder sugerir formas de valorização material ou energética (Tabela 3.21).

A lama LH6 distingue-se das restantes lamas em todos os parâmetros estudados e também na composição do resíduo sólido: apresentou um teor muito elevado de hidrocarbonetos voláteis (65,2%) enquanto nas restantes lamas este teor variou entre 1,6 e 7,8% e apresentou um baixo teor de sólidos (4,4%) enquanto as restantes lamas tiveram entre 58,7 e 93,1% de sólidos.

O teor de cinzas diferiu 10 a 20% do teor de sólidos, ou seja, a maior parte do resíduo sólido da destilação é constituído pela fração mineral, exceto no caso da lama LH6 para a qual esta diferença foi de apenas 0,1%. A fração orgânica do resíduo da destilação é constituído por hidrocarbonetos de elevado peso molecular, detetados na fração de hidrocarbonetos não voláteis, encontram-se depositados na superfície ou poros da fração mineral, conferindo-lhe algum poder calorífico. Apesar deste poder calorífico ser modesto, variando entre 8,62 e 13,54 MJ/kg, só o facto da fração orgânica ser muito rica

em carbono ($\geq 55\%$ bssc) justifica que o poder calorífico deste sólido seja diferente de zero, apesar do teor de cinzas ser superior a 43,8%.

Tabela 3.21: Análise imediata adaptada, análise elementar e poder calorífico do resíduo sólido da destilação das lamas oleosas

Resíduo sólido de destilação da lama						
Propriedades	LH1	LH2	LH3	LH4	LH5	LH6
Teor de hidrocarbonetos voláteis (% m/m, tq)	4,8 ± 0,0	1,6 ± 0,0	7,8 ± 0,0	1,9 ± 0,1	4,7 ± 0,2	65,2 ± 1,4
Teor de hidrocarbonetos não voláteis (% m/m,tq)	21,6 ± 0,0	5,3 ± 0,2	33,5 ± 1,4	25,0 ± 0,2	13,3 ± 0,4	30,4 ± 1,2
Teor de sólidos (% m/m, tq)	73,6 ± 0,0	93,1 ± 0,2	58,7 ± 1,3	73,1 ± 0,3	82,0 ± 0,2	4,4 ± 0,2
Teor de cinzas (% m/m, tq)	56,5 ± 0,2	73,6 ± 0,0	43,8 ± 0,7	61,9 ± 0,2	51,1 ± 0,1	4,3 ± 0,2
C (% , tq)	27,3	21,6	30,9	24,8	31,8	22,8
H (% , tq)	2,1	0,7	2,9	2,6	1,5	6,1
N (% , tq)	0,0	0,0	0,6	0,0	3,3	1,1
S (% , tq)	2,6	2,9	2,0	1,1	1,5	0,2
O (% , tq)	11,5	1,2	19,8	9,6	10,8	65,6
C (% , bssc)	62,8	81,7	55,0	65,2	65,1	23,8
H (% , bssc)	4,8	2,6	5,2	6,8	3,1	6,4
N (% , bssc)	0,0	0,0	1,1	0,0	6,8	1,1
S (% , bssc)	5,9	11,0	3,5	2,9	3,1	0,2
O (% , bssc)	26,5	4,7	35,3	25,1	22,0	68,5
PCS (MJ/kg,tq)	11,84	8,62	13,54	12,73	13,26	10,41
PCI (MJ/kg,tq)*	11,39	8,46	12,92	12,17	12,94	9,10

* valor calculado

Quer na pirólise ou gaseificação de lamas oleosas, o objetivo principal é a obtenção de óleos com elevado poder calorífico, ou gás de síntese. O poder calorífico do resíduo sólido não é muito elevado, 9,3 a 10,3 MJ/kg (Jia et al., 2017) e 5,8 a 10,6 MJ/kg (Chang et al., 2000), valores comparáveis aos obtidos por destilação das lamas neste trabalho. Em relação aos valores de carbono, oxigénio e hidrogénio, podemos também encontrar valores próximos em carvões de pirólise, embora as condições de temperatura pressão e atmosfera sejam diferentes da destilação, pelo que a comparação se fez com trabalhos cujas condições de temperatura fossem mais baixas (260 e 400 °C). Para estes valores de temperaturas de pirólise foram obtidos valores de carbono de 84,3 e 42,7%, hidrogénio 12,2 e 4,2%, azoto 0,22 e 4,7% , enxofre 1,3 e 4,1% e oxigénio 1,8 e 44,3% (Chang et al., 2000; L. Qin et al., 2015)

Tal como a eliminação da fase aquosa, a separação deste resíduo carbonoso é outra vantagem do processo de destilação pois permite eliminar esta fração mineral significativa que influencia negativamente o poder calorífico das lamas.

A lama LH6 apresenta como referido, características diferentes das restantes lamas, nomeadamente o correspondente resíduo da destilação contém ainda 65% de hidrocarbonetos voláteis e apenas 4,4% de sólidos não oxidáveis a 550 °C. Estas características conferiram ao resíduo da destilação um aspeto mais pastoso e menos sólido do que os resíduos obtidos a partir das restantes lamas pois trata-se de um resíduo constituído por compostos orgânicos, 30,4% não voláteis e 65% voláteis.

Por outro lado, estes sólidos concentram componentes minerais que podem ser utilizados como matérias-primas ou reagentes em diferentes processos. A composição mineral dos sólidos obtidos na destilação das lamas é apresentada na Tabela 3.22. Sendo os sólidos derivados das lamas por um processo de concentração dos componentes não voláteis a sua composição mineral qualitativa é muito semelhante à previamente determinada para as lamas originais, mas com concentrações mais elevadas dos vários componentes.

Tabela 3.22: Composição mineral dos resíduos sólidos de destilação (ppm)

Elemento (mg/kg)	LH1	LH2	LH3	LH4	LH5
Fe	103655,9	134260,0	23495,8	35915,0	21113,8
Ca	80659,5	90771,7	74771,0	64907,9	92661,9
Si	34111,3	46312,5	24660,1	28008,2	19441,1
S	32934,5	38650,5	26463,0	8593,9	17904,1
Zn	13404,9	17389,3	3182,7	1694,7	2884,8
P	12964,7	16644,2	18162,1	1871,5	20839,6
Al	11506,6	21672,4	5941,8	2635,4	n.d
K	8040,4	8931,2	4115,8	6804,5	5996,0
Cu	2879,1	3605,1	1123,5	626,5	362,6
Ti	2343,7	2832,6	3463,0	4499,5	3184,8
Cl	2162,2	2025,3	5423,6	1665,5	22733,0
Mn	1105,7	965,5	n.d	552,0	545,8
Cr	599,0	640,3	176,6	317,1	47,8
Ba	590,4	620,4	282,6	747,1	462,0
V	570,1	674,9	377,3	1374,0	538,8
Pb	566,8	706,2	261,6	188,8	54,8
Ni	250,7	280,3	176,8	262,7	7856,7
Sr	223,3	253,6	207,1	117,6	337,3
Sc	184,9	173,8	214,1	230,7	272,2
Sn	116,7	136,1	191,3	87,6	53,2
Zr	74,5	92,5	54,7	101,2	38,5
Mo	51,9	64,7	26,3	35,6	314,6
Hg	23,6	29,0	n.d	100,8	n.d
Se	18,6	21,3	92,1	28,5	358,1
W	n.d	n.d	n.d	199,9	6236,4
Co	n.d	101,3	n.d	1204,5	2634,2

Assim, tal como observado para as lamas, os componentes maioritários da fração mineral são o ferro e o cálcio seguindo-se o silício e o enxofre com concentrações superiores a 10 g/kg, na maior parte dos sólidos. Na gama de 1 a 15 g/kg situaram-se os elementos zinco, fósforo, alumínio, potássio, cobre, titânio e cloro. Encontraram-se ainda 16 componentes minoritários com concentrações geralmente inferiores a 1 g/kg, vários dos quais não foram detetados em todos os sólidos.

Dado o seu elevado conteúdo em minerais e a ausência dos componentes mais facilmente lixíveis das lamas, este sólido pode, tal como outros resíduos sólidos, ser utilizado em aplicações estruturais como sólido de enchimento em betão (J. & Anand, 2018), asfalto (Modarres & Ayar, 2014) ou materiais cerâmicos (S. N. Monteiro et al., 2007).

3.5 Valorização material da emulsão água:óleo e do resíduo sólido da destilação

3.5.1 Tratamento da emulsão água:óleo com cinzas de biomassa

A valorização energética da emulsão água:óleo requer a evaporação da água emulsificada o que consome grande parte da energia libertada na oxidação da fração orgânica. Assim procurou-se testar um método de fracionamento desta emulsão que permitisse recuperar a fração orgânica sem envolver a evaporação da água.

A remediação ou tratamento desta fração é de todo o interesse uma vez que, para determinados tipos de lama, a quantidade de emulsão obtida foi bastante elevada, sendo mesmo a fração na qual se recuperaram a maior parte dos hidrocarbonetos presentes na lama.

A separação por centrifugação, não se mostrou eficaz tal como anteriormente se verificou com as próprias lamas.

Testou-se então a adição de um elemento agregador das partículas mais pesadas e selecionou-se para o efeito uma cinza proveniente de uma indústria cerâmica.

Os principais componentes minerais das cinzas de biomassa utilizadas foram avaliados por XRF e as respetivas concentrações apresentam-se na Tabela 3.23

Tabela 3.23: Composição da cinza de fornos de cerâmica por XRF expressa em percentagem de óxido (%)

CaO	Cl	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	BaO	SrO	SrO	MnO
85,36	11,16	2,32	0,56	0,31	0,13	0,05	0,05	0,04
ZnO	NiO	WO ₃	Co ₃ O ₄	CuO	SnO ₂	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	
0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	

Como se pode observar trata-se de uma cinza muito rica em óxido de cálcio (85,4%), mas com um teor de cloro relativamente elevado, o que indicia a presença de alguns combustíveis derivados de

resíduos no mix combustível utilizado (Karamalidis & Voudrias, 2007; Vamvuka & Kakaras, 2011). O óxido de cálcio reage com a água para produzir hidróxido de cálcio, um sal com baixa solubilidade em água e que é vulgarmente utilizado como agente coagulante no tratamento de águas residuais e lamas de ETAR e a sua presença em grande quantidade nestas cinzas conferem-lhes as mesmas propriedades (Gao & Fatehi, 2018).

Estas cinzas são ricas em diversos óxidos metálicos que tal como o hidróxido de cálcio podem reagir com água convertendo-se nos respetivos hidróxidos e provocando uma elevação do pH da solução (Konduri & Fatehi, 2017). Nestas condições alguns grupos OH presentes nos compostos orgânicos da emulsão nomeadamente ácidos carboxílicos e fenóis tendem a perder o respetivo protão dando origem aos iões carboxilato e fenolato, que têm mais facilidade em formar complexos com espécies catiónicas como os iões metálicos (Ahmaruzzaman, 2010; Banerjee, Joshi, & Jayaram, 2006). Todas estas transformações favorecem a aglutinação e condensação dos componentes orgânicos e partículas sólidas da emulsão juntamente com os componentes da cinza, num processo análogo ao que ocorre quando lamas oleosas, ou outras lamas, são tratadas com sulfato de alumínio para provocar a separação de uma maior quantidade de água, obtendo-se uma lama com maior teor de sólidos. Neste caso, ao selecionar um outro resíduo (as cinzas de biomassa), promove-se a sua valorização e evita-se a aquisição de um agente coagulante específico.

Na Figura 3.24, são apresentadas as imagens da emulsão antes e após do processo de coagulação, em que se verifica uma clara separação de fases líquida e sólida (sobrenadante e precipitado).



Figura 3.24: Coagulação da emulsão e produtos obtidos

Como alguns destes óxidos são pouco solúveis em água, a quantidade de cinza que é necessário adicionar para que ocorra a formação de hidróxidos e correspondente elevação do pH é relativamente elevada. Foram testadas proporções de 6g/100 mL (lama LH3) e 10g/100 mL (lamas LH3, LH4 e LH5) e o processo de coagulação ocorreu quando o pH da solução atingiu valores superiores a 9. Os valores de pH medidos antes do processo de tratamento, foram de 8,1 para E-LH4 e E-LH5 e 8,6 para E-LH3. Observou-se a formação de pequenos aglomerados de partículas que sedimentaram quando deixadas em repouso separando-se um sobrenadante de cor alaranjada.

Os rendimentos mássicos obtidos são apresentados na Figura 3.22, e verificou-se que o rendimento de sobrenadante foi maior no tratamento das emulsões LH3 e LH5 enquanto o rendimento de precipitado foi menor para estas emulsões (Figura 3.25).

Por outro lado, as características dos sobrenadantes recolhidos neste tratamento com cinzas foram avaliadas de forma a definir necessidades de remediação. Determinou-se o pH, a condutividade, o CQO e o teor de fenólicos totais à semelhança do que foi feito com a fase aquosa obtida na destilação e apresentam-se os resultados na Tabela 3.24.

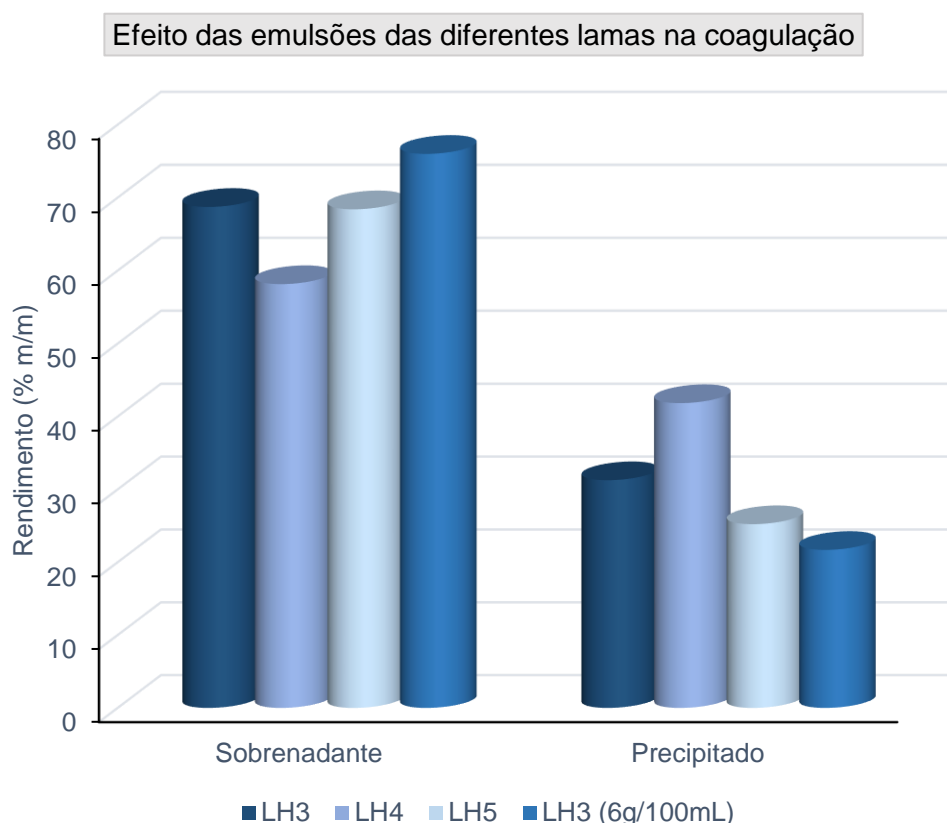


Figura 3.25: Rendimentos de coagulação

O sobrenadante obtido a partir da lama LH4 apresentou um valor de pH ligeiramente mais baixo e como foi referido um menor rendimento de sobrenadante; em contrapartida apresentou valores de condutividade e CQO bastante superiores aos outros dois sobrenadantes. Estes resultados parecem indicar que a quebra da emulsão foi menos eficaz no caso desta amostra, ficando ainda algum material emulsificado retido no precipitado e libertando-se menos água para o sobrenadante.

Para qualquer dos sobrenadantes os valores de CQO e fenólicos totais obtidos indicam tratarem-se de soluções altamente contaminadas que requerem tratamentos extensos antes de poderem ser descarregadas em coletores ou meios hídricos.

Tabela 3.24: Valores analisados no sobrenadante da coagulação da cinza com emulsão em proporção de 10g /100mL

Valores Analisados	Sobrenadante			Valor de referência*
	E - LH3	E - LH4	E - LH5	
pH [Escala Sorenson]	10,1	9,7	11,4	6,0 - 9,0
Condutividade [mS/cm]	25,666	44,366	26,033	n.a
CQO [mg/L O ₂]	23202	56862	42156	150
Fenólicos [mg/L C ₆ H ₅ OH]	3271,1	3849,8	4652,5	0,5

* ANEXO XVIII do Decreto lei n.º 236/98

Os componentes da cinza que se dissolvem ou reagem com a água contribuem para a condutividade e o CQO mas a fração orgânica é também responsável pelos valores elevados destes parâmetros bem como pelo elevado teor de compostos fenólicos. A presença de compostos orgânicos dissolvidos ou em suspensão no sobrenadante foi avaliada através da extração destes compostos com um solvente orgânico apropriado e a sua análise por GC-MS após derivatização (Figura 3.26).

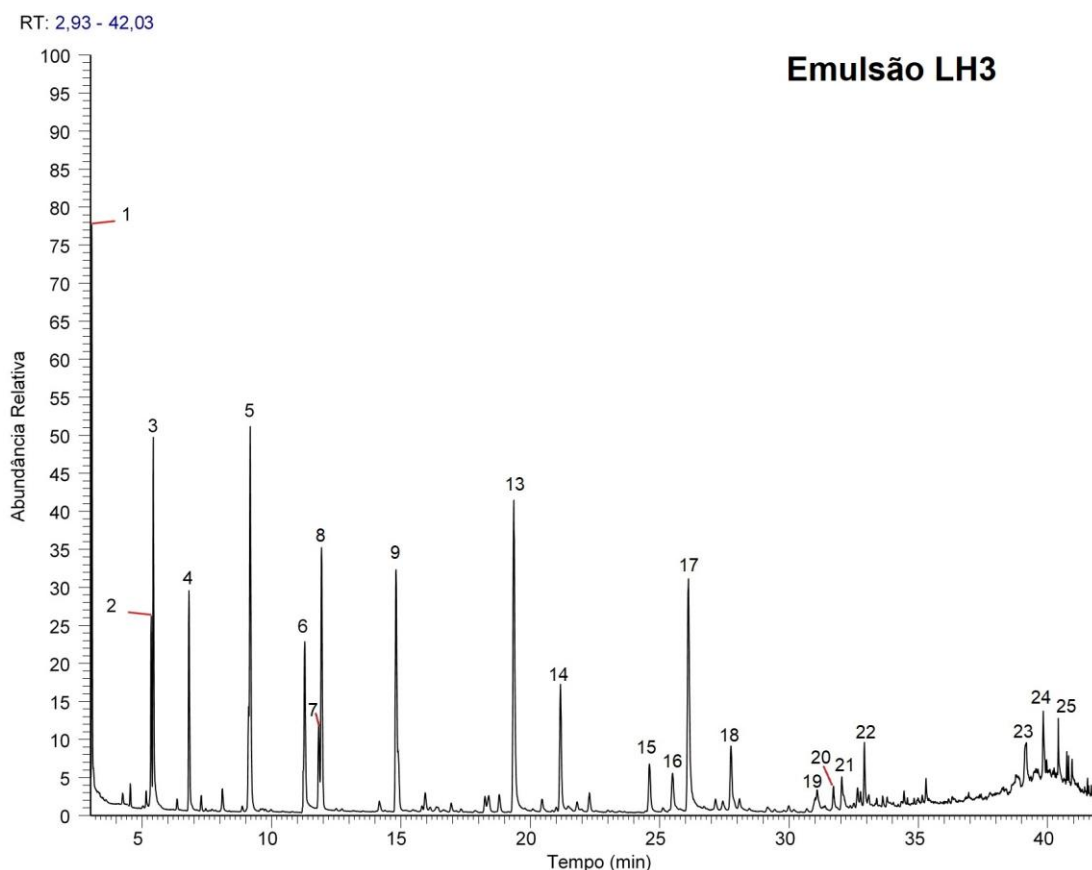


Figura 3.26: Cromatogramas dos extratos obtidos a partir do sobrenadante resultante do tratamento com cinzas da emulsão correspondente à lama LH3 a numeração apresentada corresponde à utilizada na Tabela 3.25

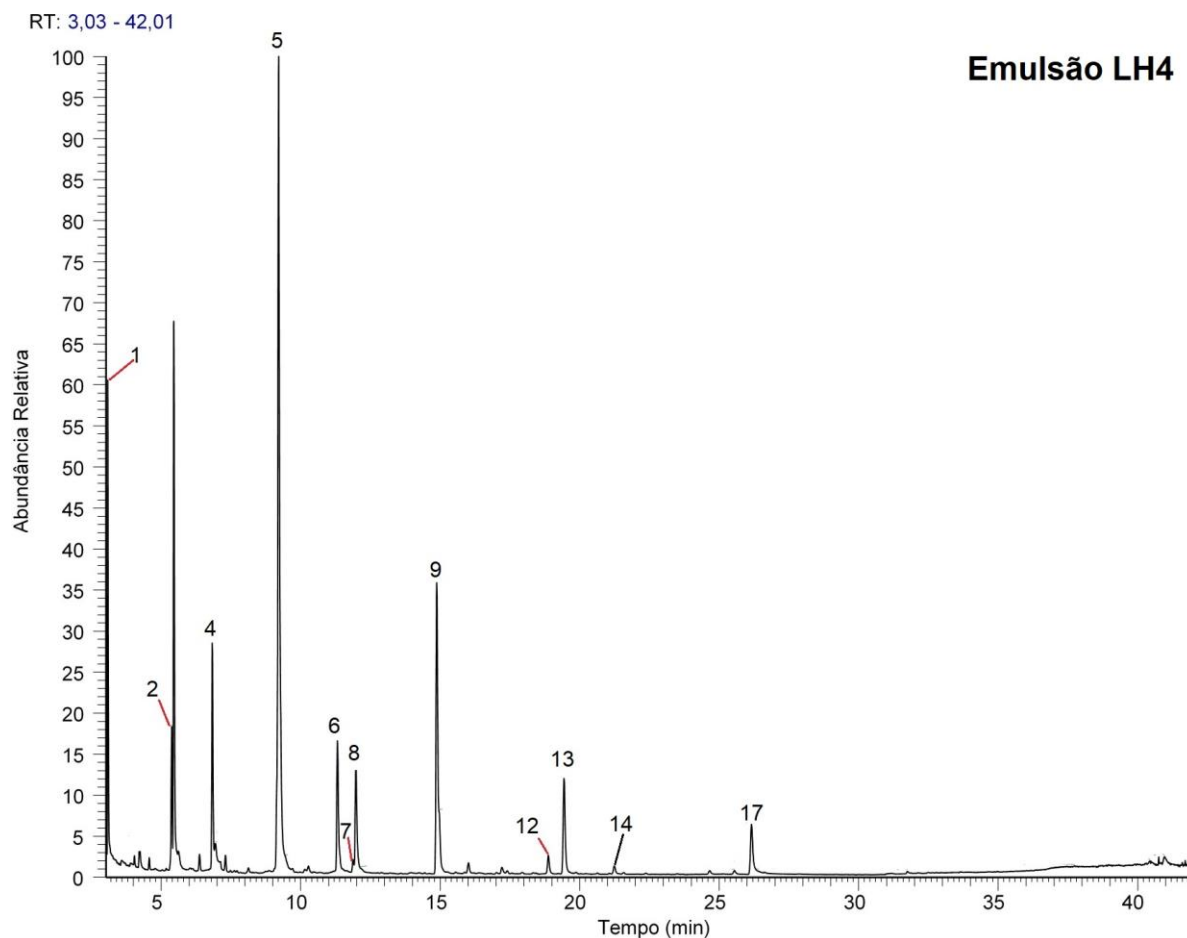


Figura 3.27: Cromatograma do extrato obtido a partir do sobrenadante resultante do tratamento com cinzas da emulsão correspondente à lama LH4 a numeração apresentada corresponde à utilizada na Tabela 3.25

A identificação dos compostos orgânicos dos extratos obtidos a partir dos sobrenadantes resultantes do tratamento com cinza correspondente às lamas LH4 e LH5 apresentam-se nas Figuras 3.27 e 3.28, para comparação com o extrato obtido do sobrenadante da lama LH3, uma vez que estes dois últimos apresentavam menos compostos (identificáveis com qualidade).

Alguns dos compostos encontrados são semelhantes aos identificados por Y.Hang e colaboradores em águas residuais provenientes de uma refinaria de petróleo (Y. Wang et al., 2016).

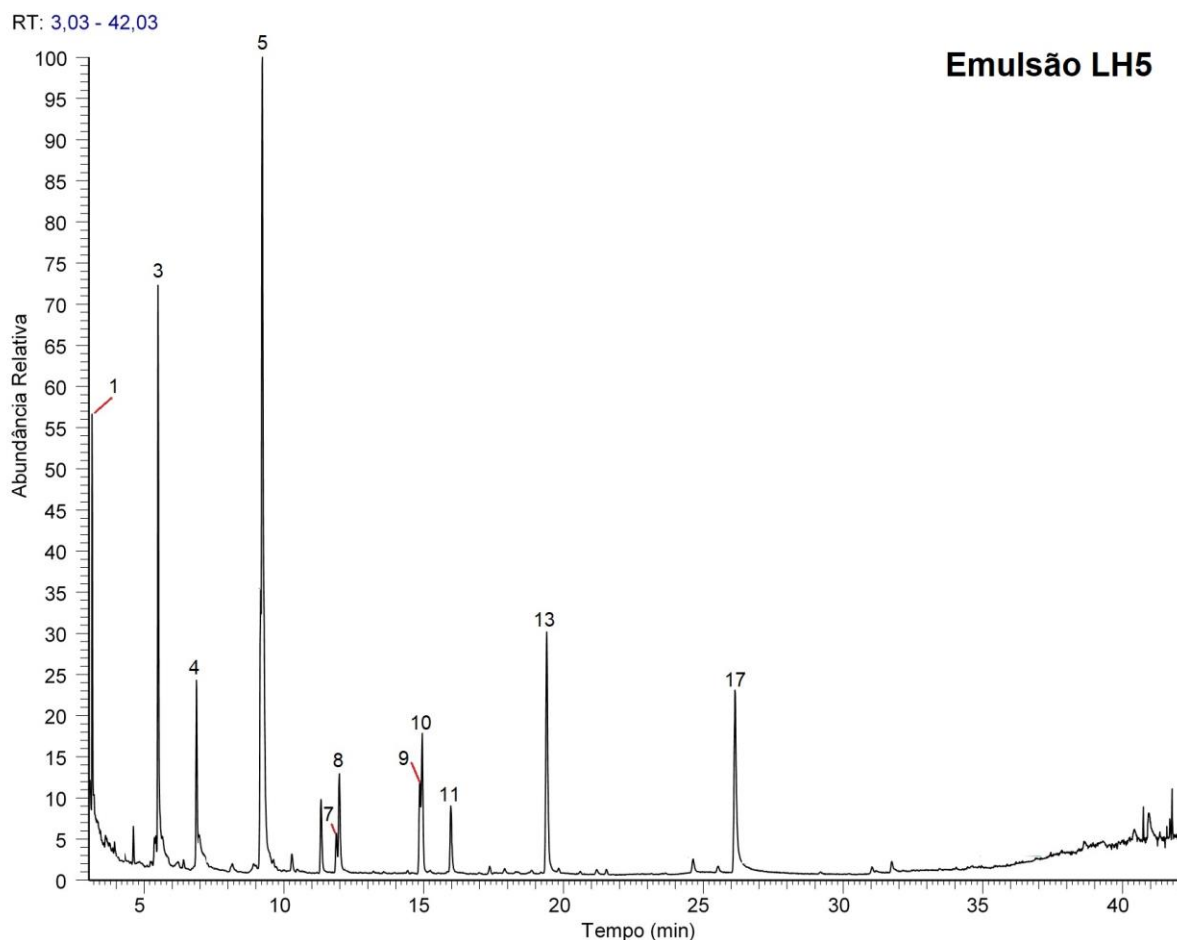


Figura 3.28: Cromatogramas dos extratos obtidos a partir dos sobrenadantes resultante do tratamento com cinzas da emulsão correspondente às lama LH3, LH4 e LH5; a numeração apresentada corresponde à utilizada na Tabela 3.25.

Na Tabela 3.25 identificam-se os principais componentes dos extratos dos sobrenadantes obtidos no tratamento das emulsões recolhidas durante a destilação das lamas LH3, LH4 e LH5. Tal como observado anteriormente com as fases aquosas resultantes da destilação das lamas observam-se nos extratos dos sobrenadantes uma predominância de ácidos orgânicos e compostos fenólicos, componentes que podem apresentar uma razoável solubilidade em água sobretudo a pH elevado.

A presença de componentes insolúveis em água como alguns hidrocarbonetos saturados foi minoritária como aconteceu com as fases aquosas o que confirma que a quebra da emulsão foi razoavelmente eficiente.

Tabela 3.25: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes, detetados por GC-MS em extratos do sobrenadante obtido por fracionamento da emulsão água:óleo, com indicação de janelas de tempo de retenção e das áreas cromatográficas relativas.

Pico nº	Janela de retenção	Nome do composto	Peso Molecular	Cas #	Grupo funcional	Área relativa (%)		
						LH3	LH4	LH5
1	3,05 – 3,14	Ácido acético	60	64-19-7	Ácido carboxílico	4,78	6,01	3,05
2	5,36 – 5,38	Butanol	74	71-36-3	Álcool	2,36	2,61	-
3	5,44 – 5,5	Ácido popanóico	74	79-09-4	Ácido carboxílico	5,17	11,37	9,02
4	6,81 – 6,88	Ácido 2-metilpropanóico	88	79-31-2	Ácido carboxílico	3,22	5,26	3,24
5	9,18 – 9,24	Ácido butanóico	88	107-92-6	Ácido carboxílico	7,93	28,84	26,13
6	11,29 – 11,32	Ácido 2-metilbutanóico	102	116-53-0	Ácido carboxílico	3,75	4,45	-
7	11,83 – 11,89	Ácido 2-butenóico	86	3724-65-0	Ácido carboxílico	1,51	0,34	0,79
8	11,94 – 11,99	Ácido 3-metilbutanóico	102	503-74-2	Ácido carboxílico	4,92	3,99	2,34
9	14,82 – 14,88	Ácido pentanóico	102	109-52-4	Ácido carboxílico	5,92	10,87	1,71
10	14,95	2,2,4,6-Pentametilheptano	170	13475-82-6	Hidrocarboneto alifático	-	-	3,31
11	15,97	2-Hidroximetilfurano	98	98-00-0	Furano	-	-	1,69
12	18,88	Ácido 4-metilpropanóico	116	646-07-1	Ácido carboxílico	-	0,64	-
13	19,37 – 19,44	Fenol	94	108-95-2	Fenol	7,86	3,57	6,56
14	21,17 – 21,25	Ácido hexanóico	116	142-62-1	Ácido carboxílico	2,86	0,30	-
15	24,61	1-Metilbenzene	136	3558-60-9	Derivado benzénico	1,25	-	-
16	25,5	3-Metoxifenol	124	150-19-6	Derivado fenólico	1,22	-	-
17	26,12 – 26,16	2-Metilfenol	108	95-48-7	Derivado fenólico	7,17	2,47	6,58
18	27,76	Ácido heptanóico	130	111-14-8	Ácido carboxílico	1,96	-	-
19	31,1	Butilamina	73	109-73-9	Amina	0,68	-	-
20	31,73	3,5-Dimetilfenol	122	108-68-9	Derivado fenólico	0,53	-	-
21	32,05	Ácido benzóico	122	65-85-0	Ácido carboxílico	0,91	-	-
22	32,92	Ácido octanóico	144	124-07-2	Ácido carboxílico	1,10	-	-
23	39,18	Tetradecano	198	629-59-4	Hidrocarboneto alifático	2,52	-	-
24	39,84	Pentadecano	212	629-62-9	Hidrocarboneto alifático	2,09	-	-
25	40,42	Hexadecano	226	544-76-3	Hidrocarboneto alifático	1,85	-	-

O precipitado recolhido no tratamento com cinzas foi separado por filtração, mas apresentava um aspeto pastoso, indicador da presença de quantidades significativas de água e eventualmente componentes orgânicos. Para obter produtos desidratados e isentos de voláteis submeteram-se os precipitados a um tratamento térmico a 250 °C durante 1h, que originou um sólido de aparência seca, cor escura e facilmente desagregável. O rendimento deste tratamento foi inferior a 50%, indicando a presença uma quantidade razoável de componentes voláteis (água e compostos orgânicos).

O precipitado tratado foi analisado por XRF e os valores obtidos apresentam-se na Tabela 3.26.

Tabela 3.26: Composição química (% v/v) do precipitado obtido por coagulação e secagem da emulsão com cinza de forno de cerâmica

Óxidos (% v/v)	E-LH3 (10 g/100 mL)	E-LH4 (10 g/100 mL)	E-LH5 (10 g/100 mL)	E-LH3 (6 g/100 mL)
CaO	80,97	79,14	85,46	81,21
SO ₃	9,08	10,55	4,11	2,51
Cl	4,71	5,44	4,09	8,08
SiO ₂	3,38	3,32	4,18	6,02
TiO ₂	1,01	0,83	1,22	1,24
Fe ₂ O ₃	0,54	0,47	0,67	0,63
BaO	0,09	0,07	0,09	0,12
V ₂ O ₅	0,06	0,05	n.d	0,02
SrO	0,04	0,03	0,03	0,03
Sc	0,04	0,03	n.d	0,02
MnO	0,03	0,02	0,05	0,05
ZnO	0,03	0,03	0,04	0,03
NiO	n.d	n.d	0,01	0,01
WO ₃	n.d	n.d	n.d	n.d
Co ₃ O ₄	n.d	n.d	0,01	n.d
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01
SnO ₂	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,01	n.d	0,01	0,01
ZrO ₂	<0,01	0,01	0,01	0,01

Tal como a cinza utilizada no tratamento, o precipitado tem como componentes principais o cálcio, o cloro e a sílica, mas nota-se o aparecimento do óxido de enxofre devido ao carácter sulfuroso da lama. Relativamente às cinzas utilizadas observa-se alguma diminuição dos teores de cálcio e cloro o que sugere a sua dissolução no sobrenadante ou reação com a água.

3.5.1.1 Valorização dos resíduos sólidos por incorporação em materiais de construção

As lamas oleosas têm sido alvo de estudo para a incorporação direta em materiais de construção com efeitos bastante positivos, apesar das suas propriedades apresentarem elevados níveis de toxicidade, a incorporação em pequenas proporções, não afeta os limites impostos pela legislação (Hago, Hassan, Al Rawas, Taha, & Al-Hadidi, 2007; Johnson et al., 2015; S. N. Monteiro & Vieira, 2005). A incorporação deste tipo de resíduo pode ser realizada no seu estado original ou após sujeitar a lama a um pré tratamento, térmico ou químico (Sengupta et al., 2002).

Neste trabalho os resíduos foram testados como aditivos e também como substitutos de matérias primas, para materiais de construção.

O resíduo sólido obtido na destilação, que apresentou uma aparência mais granular foi incorporado em argamassa como elemento agregador substituindo parte da areia de constituição deste material.

O precipitado obtido no tratamento das emulsões, que apresentou uma granulometria muito fina foi incorporado em materiais cerâmicos, substituindo parte da argila.

A distribuição granulométrica destes dois resíduos sólidos apresenta-se na Tabela 3.27.

Tabela 3.27: Distribuição granulométrica dos subprodutos sólidos valorizado por inclusão em argamassas ou em cerâmicas.

		Distribuição granulométrica (%)		
Resíduo da destilação das lamas oleosas	Lama	d<250µm	250µm<d<500µm	d>500µm
	LH3	58	24	18
	LH4	48	30	22
Precipitado obtido no tratamento das emulsões com cinzas	Concentração das cinzas (g/100 mL)	d<250µm	250µm<d<500µm	d>500µm
	10	42	26	32
	6	84	11	5

O sólido residual da destilação é predominantemente constituído por partículas com um diâmetro inferior a 250 µm, e a distribuição granulométrica foi idêntica para ambas as amostras. Já no caso do sólido resultante do tratamento das emulsões com cinzas, quanto maior a concentração de cinzas utilizada maior o diâmetro médio das partículas. Estes resultados indicam que as partículas constituintes da cinza em excesso presente no precipitado parecem ter um maior diâmetro médio do que as partículas correspondentes a componentes da emulsão precipitados.

3.5.1.2 Incorporação do resíduo sólido da destilação em argamassa

Os produtos sólidos obtidos na destilação das lamas oleosas LH3 e LH4 foram homogeneizados por trituração e incorporados em argamassa de acordo com condições de teste padronizadas (Machado, 2012). A sequência dos procedimentos é ilustrada na Figura 3.29.



Figura 3.29: Sequência da execução dos provetes de argamassa com incorporação de sólido de destilado de LH3 e LH4

Legenda: 1) colocação da argamassa no molde; 2) medição dos diâmetros d1 e d2; 3) colocação da argamassa no molde 40x40x140; 4) cobertura dos moldes com película; 5) desmoldagem dos provetes; 6) colocação dos provetes num recipiente para cobrir com água para o ensaio dos 28 dias (7)

A composição e dimensões dos provetes preparados com incorporação dos sólidos obtidos na destilação das lamas LH3 e LH4, bem como dos provetes padrão preparados com cimento, areia e água conforme a norma NP 196:1 2006.

A razão cimento:areia ou cimento:(areia+sólido) foi sempre de 1:3 mas a água foi adicionada em diferentes proporções de forma a garantir uma consistência de massa comparável nos três ensaios e assim obter provetes com diâmetros idênticos após retirar o molde troncocônico. As proporções dos materiais utilizados na preparação das argamassas bem como as características finais das misturas obtidas apresentam-se na Tabela 3.28.

Tabela 3.28: Composição e dimensões dos provetes padrão e com incorporação de sólido de destilação das lamas LH3 e LH4

	Areia (g)	Resíduo sólido (g)	Cimento (g)	Água (g)	a/c*	Espalhamento (mm)	Massa Volúmica (g/cm ³)
Padrão	1350	0	450	225,0	0,50	140	2133 ± 1,5
S-LH3	1221,7	128,3	450	286,6	0,65	141,5	1997 ± 25,5
S-LH4	1215	135	450	265,7	0,59	142,5	1967 ± 12,5

*Coeficiente água/cimento: a - água; c - cimento

O sólido residual da destilação das lamas pode classificar-se como um aditivo do Tipo II onde se incluem adições pozolânicas ou hidráulicas latentes, p.e.: cinzas volantes ou escória de alto-forno, ou seja, materiais com capacidade de reação com a água, distinguindo-se das adições de materiais mais inertes classificados como de Tipo I. Essa característica justifica que este aditivo não apresentasse um comportamento tão inerte relativamente à água como a areia o que justificou a necessidade de aumentar um pouco a água adicionada de forma a garantir uma consistência e, portanto, um espalhamento equivalente.

Todas as amostras se inseriram na classe de espalhamento F1 (≤ 340 mm). A amostra com adição de sólidos da lama LH4 pode classificar-se como betão leve (Classe D2,0) uma vez que apresentou uma massa volúmica inferior a 2000 g/cm^3 , enquanto os provetes preparados com a mistura padrão ou com adição do sólido residual da lama LH3 se poderão classificar como betões normais (Np En 206-1:2007, 2007). A presença do sólido residual da destilação também provocou um aumento sensível do desvio-padrão da determinação da massa volúmica, o que poderá indiciar uma maior heterogeneidade da mistura.

Após a secagem dos provetes estes foram submetidos a ensaios de flexão e compressão nas condições padronizadas, ou seja, após imersão em água durante 28 dias. Os resultados são apresentados na Tabela 3.29.

Tabela 3.29: Resultados dos ensaios de flexão e de compressão realizados com os provetes preparados com adição do sólido residual da destilação das lamas LH3 e LH4

	Massa (g)	Ensaio de Flexão		Ensaio de Compressão	
		Carga (kN)	Tensão de Ruptura (MPa)	Carga (kN)	Tensão Ruptura (MPa)
Padrão	$546,1 \pm 0,4$	$2,63 \pm 0,07$	$6,2 \pm 0,2$	$36,25 \pm 0,28$	$22,7 \pm 0,2$
S-LH3	$511,1 \pm 6,5$	$2,04 \pm 0,04$	$4,8 \pm 0,1$	$23,36 \pm 1,82$	$14,6 \pm 1,1$
S-LH4	$503,5 \pm 3,1$	$1,68 \pm 0,07$	$3,9 \pm 0,1$	$21,02 \pm 2,07$	$13,1 \pm 1,3$

O provete padrão pode inserir-se na classe de resistência à compressão C16/20 (quadro 6, parágrafo 4.3.1, norma NP EN 206-1, 2007), uma vez que a tensão de ruptura foi superior a 20 MPa enquanto os provetes preparados com adição de sólidos das lamas se podem inserir na classe LC 12/13 (quadro 8 parágrafo 4.3.1, norma NP EN 206-1, 2007), para betões leves com uma tensão de ruptura superior a 13 MPa. A resistência à flexão também foi significativamente afetada pela adição de sólido residual da destilação à mistura da argamassa. Os valores obtidos demonstram que a substituição de areia por sólido de destilação não é a solução mais adequada, uma vez que os valores se afastam significativamente dos valores padrão para betão normal.

Os provetes com resíduos sólidos em substituição da areia, obtiveram uma diminuição dos valores de resistência à compressão em relação ao padrão de 55 e 73%, pelo que poderão ser aceites em alguns casos.

A substituição parcial de cimento por cinzas de lamas oleosas, com taxas de incorporação de 5 e 10% de cinzas provocou uma redução da resistência à compressão de 31,6 MPa para o para 9,1 e 7,9 MPa, valores ainda mais baixos do que os registados neste trabalho (Saikia, Sengupta, Gogoi, & Borthakur, 2001). A incorporação do sólido residual da destilação das lamas correspondeu a uma substituição de cerca de 10% da areia utilizada na preparação da argamassa mas relativamente ao cimento o sólido adicionado corresponde a uma proporção de 22 a 30% o que pode justificar as alterações observadas nas propriedades mecânicas do betão.

A utilização de areia contaminada com crude (petróleo bruto) para substituir 10% da areia necessária à produção de argamassa resultou numa resistência mínima à compressão de 21,5 MPa após 28 dias, ou seja, produzindo um betão que se insere na classe C16/20 (Abousnina, Manalo, Lokuge, & Shiau, 2015).

A incorporação de escórias vulcânicas em betões com diferentes formulações também se traduziu numa deterioração das propriedades mecânicas e durabilidade do produto final no entanto os autores sugerem que estes betões poderão ser valorizados em aplicações com menores requisitos estruturais (Gomes, 2014).

A presença de alguma fração orgânica nestes sólidos residuais da extração pode contribuir para reduzir a permeabilidade do betão ao vapor de água e aumentar a sua estabilidade mecânica quando submetido a flutuações térmicas acentuadas, duas características relevantes em diversas aplicações deste material (Bołtryk, Krupa, & Pawluczuk, 2018).

3.5.1.3 Incorporação em materiais cerâmicos do precipitado obtido no tratamento das emulsões com cinzas de biomassa

A incorporação de resíduos em materiais cerâmicos pode ser realizada em condições diversas uma vez que os parâmetros de qualidade a que o produto final tem que obedecer não são tão restritivos como no caso do betão (Castro, Vilarinho, & Soares, 2004).

Utilizaram-se nestes ensaios dois materiais residuais diferentes: a) o precipitado resultante do tratamento da emulsão da lama LH5 com cinzas de biomassa numa concentração de 6% e b) uma mistura dos precipitados obtidos no tratamento de emulsões das lamas LH1, LH2, LH3 e LH4 por adição de 10% de cinza.

O precipitado foi misturado com argila de barro vermelho de acordo com as proporções apresentadas na Tabela 3.30 e preparam-se cubos que após secagem e cozedura foram submetidos aos ensaios de compressão conforme a norma NP-196-1:2006.

Tabela 3.30: Composição material dos provetes de argila padrão e com adição de precipitado preparados com as dimensões de cubos com 4 cm de lado

Designação	Argila (g)	Precipitado (g)	Água (mL)	Razão W/S (% , v/m)
P (Padrão)	465,0	0	50	10,8
5A (6g/100mL)	465,0	20,01	65	13,4
5B (10g/100mL)	465,0	20,05	70	14,4

A água adicionada foi ajustada à quantidade total de sólidos de forma a obter uma consistência semelhante nas três misturas o que se traduziu numa razão de volume de água para massa de sólidos ligeiramente superior para as misturas com adição de precipitado, especialmente para o precipitado obtido com maior concentração de cinzas. A predominância de óxido de cálcio nas cinzas utilizadas e nos precipitados obtidos justifica uma maior reatividade com água das misturas com adição de precipitado.

A Figura 3.30 pretende demonstrar as etapas de execução dos cubos padrão (100% argila) e dos cubos com incorporação de 5% de cada um dos precipitados.



Figura 3.30: Representação do processo de incorporação do precipitado seco em argila

As características dos cubos após cozedura bem como os resultados obtidos nos testes de compressão apresentam-se na Tabela 3.31.

Tabela 3.31: Dimensões dos materiais cerâmicos e suas características mecânicas em ensaios de compressão

		Cubos Padrão	Cubos 5A	Cubos 5B
Valores iniciais	Largura (cm)	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,0	4,0 ± 0,1
	Comprimento (cm)	4,0 ± 0,0	4,1 ± 0,0	4,0 ± 0,1
	Altura (cm)	4,0 ± 0,0	4,0 ± 0,0	4,0 ± 0,0
Valores após cozimento	Largura (cm)	3,8 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,9 ± 0,1
	Comprimento (cm)	3,9 ± 0,1	3,9 ± 0,0	3,9 ± 0,1
	Altura (cm)	3,8 ± 0,0	3,8 ± 0,1	3,9 ± 0,1
	Peso (g)	97,8 ± 0,5	91,5 ± 0,5	89,4 ± 0,3
	Massa volúmica média (g/cm ³)	1,74	1,62	1,51
	Força Rotura (kN)	17,6 ± 1,1	15,2 ± 2,8	14,5 ± 1,4
	Resistência Compressão (MPa)	11,9 ± 0,9	10,4 ± 2,1	9,7 ± 1,0

A presença do precipitado adicionado não se refletiu nas dimensões finais dos cubos após cozedura, não se observando diferenças significativas entre os cubos padrão e os cubos com adição de precipitado. Já o peso final dos cubos foi significativamente menor para os cubos com adição de precipitado, que, portanto, apresentaram uma menor massa volúmica. Estes resultados evidenciam uma possível vantagem desta adição que é a obtenção de materiais cerâmicos mais leves, uma característica que, por exemplo, reduz custos de transporte, tornando o produto mais competitivo (Andreola et al., 2016).

A resistência à compressão diminuiu ligeiramente com a incorporação do precipitado, no entanto apresentou valores dentro dos limites descritos na norma NP 80 - Tijolos para Alvenarias. Nesta norma é indicado que os valores de tensão de rotura à compressão devem ser superiores, respetivamente: Categoria A >14 MPa; Categoria B >10 MPa e Categoria C >7 MPa. De acordo com estes critérios, e no que diz respeito à resistência mecânica à compressão, o cubo 5A e o cubo padrão assemelham-se a tijolos de categoria B e o cubo 5B assemelha-se a tijolos maciços de categoria C.

A incorporação de lama oleosa seca em tijoleira, em proporções de 1.25%, 2,5% e 5%, deu origem a materiais com valores de resistência à compressão entre 3,32 e 3,86 MPa valores relativamente mais baixos que os deste trabalho pois este material deverá ter uma fração orgânica maior (B. C. a Pinheiro & Holanda, 2013). Ferreira e colaboradores testaram a inclusão de lamas de estações de tratamento de águas residuais avícolas em materiais cerâmicos e obtiveram produtos finais com uma resistência à compressão ligeiramente superiores a 7 MPa (A. Ferreira et al., 2018).

3.6 Diagrama de van Krevelen

O diagrama de Van Krevelen relativo às lamas oleosas desidratadas e aos diferentes produtos obtidos no fracionamento por destilação apresenta-se na Figura 3.31. Nesta comparação apresentam-se apenas as lamas LH1, LH2, LH3 e LH4 pois foram as amostras nas quais foi possível obter uma fase orgânica recolhida separadamente.

As lamas desidratadas apresentam uma baixa razão O/C e uma razão H/C elevada pois a sua fração orgânica é sobretudo constituída por hidrocarbonetos, no entanto o elevado teor de cinzas destes resíduos desidratados (16,4 a 33,4%), prejudica a sua qualidade como combustíveis sólidos.

A destilação permite recuperar a fração mais interessante do ponto de vista combustível (a fração orgânica) separando-a de duas frações com menor valor combustível: a emulsão água-óleo e o sólido residual.

A emulsão óleo-água recuperada durante a destilação contém alguns hidrocarbonetos, mas apresenta uma elevada razão de O/C (entre 1,15 e 3,14), devido à presença de grandes quantidades de água e compostos oxigenados.

Já o sólido residual apresenta uma fração orgânica com uma baixa razão O/C, mas também uma baixa razão H/C, o que pode sugerir da presença de hidrocarbonetos aromáticos (Rodríguez-Reinoso et al., 2001). No entanto, a principal desvantagem deste sólido enquanto combustível é o seu elevado teor de cinzas (43,8 a 73,6%) uma vez que a componente mineral das lamas se concentra neste produto durante o processo de destilação.

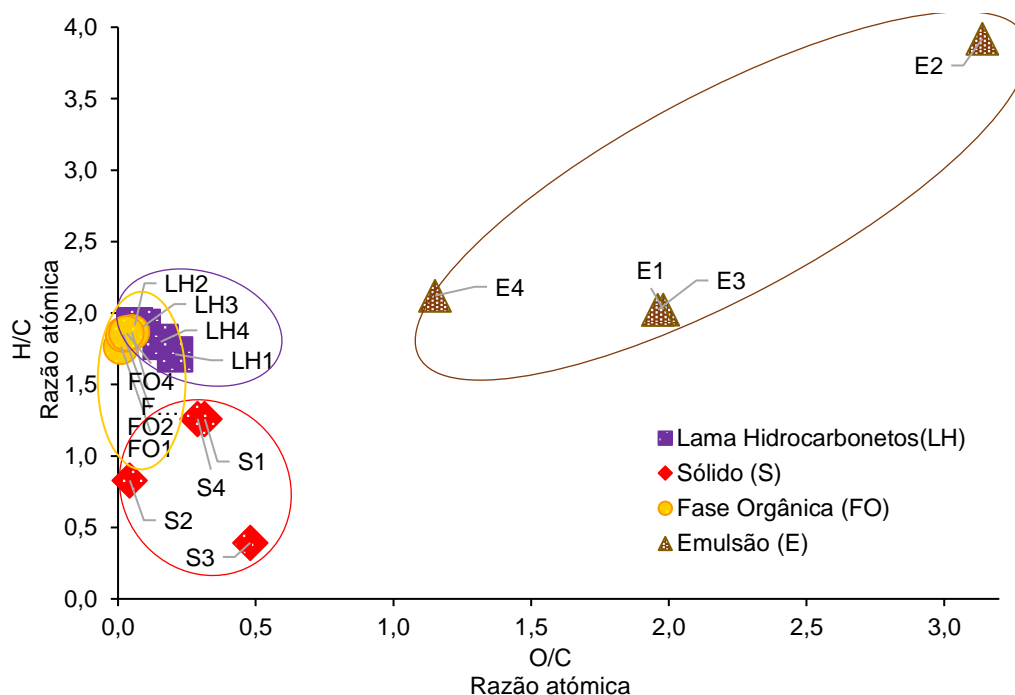


Figura 3.31: Diagrama de van Krevelen correspondente às lamas desidratadas e aos produtos da destilação das lamas (numa base seca isenta de cinzas)

Na Figura 3.32, comparam-se as lamas desidratadas, a fase orgânica recolhida na destilação e o sólido resultante deste processo, com uma lama de hidrocarbonetos (LHid) estudada por Prithiraj e Kauchali e os produtos da sua pirólise: óleo de pirólise (OP-LHid) e produto sólido (SP-LHid). As lamas estudadas neste trabalho apresentaram razões O/C e H/C semelhantes às da lama LHid, e o sólido residual da destilação da lama LH2 apresentou características semelhantes ao sólido obtido na pirólise da lama LHid. De realçar que as fases orgânicas resultantes da destilação das lamas oleosas apresentaram uma razão H/C superior e uma razão O/C igual ou menor do que as apresentadas pelo bio-óleo obtido por pirólise da lama LHid.

Estes resultados parecem indicar que é possível obter produtos com características de composição e, portanto, poder calorífico comparáveis aos obtidos por pirólise, recorrendo a um processo que ocorre a mais baixa temperatura e à pressão atmosférica.

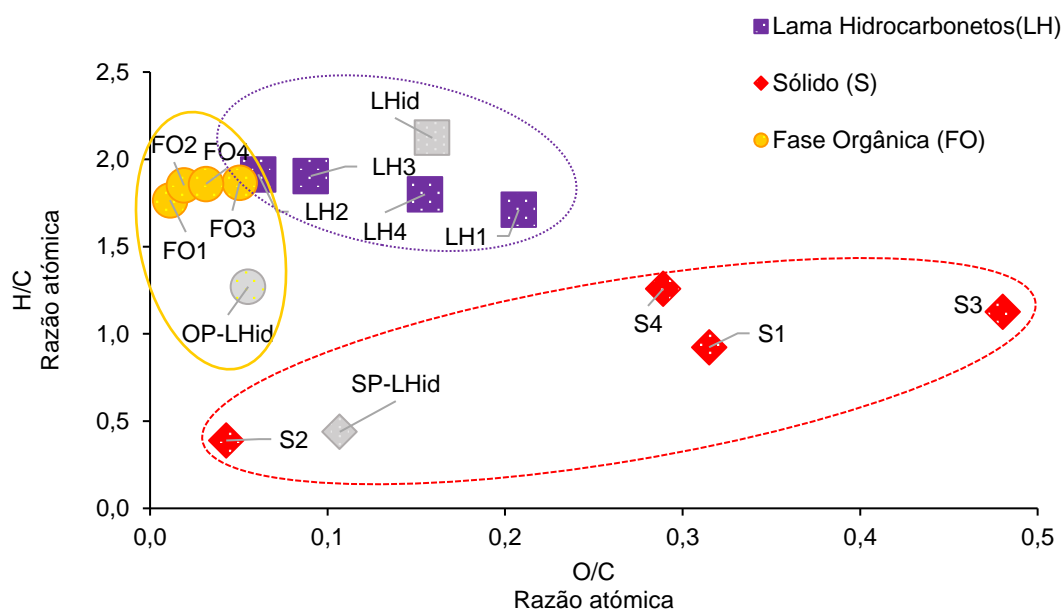


Figura 3.32: Diagrama de van Krevelen com introdução de uma lama de hidrocarbonetos e os produtos obtidos por pirólise em Prithiraj e Kauchali (respetivamente LHid; OP-LHid e SP-LHid), (numa base seca sem cinzas)

3.7 Balanço energético

As lamas utilizadas nestes ensaios apresentaram teores de água muito variáveis que tem que ser eliminada por secagem ou destilação de forma a obter materiais suscetíveis de valorização por combustão. A utilização direta de lamas com elevado teor de água provocaria uma queda acentuada da temperatura na caldeira devido ao consumo energético associado à vaporização dessa água,

Devido à grande heterogeneidade das lamas originais o poder calorífico das lamas foi determinado após a sua secagem em estufa a 105 °C até peso constante. Neste processo perderam-se também os componentes orgânicos voláteis a 105 °C; no entanto estes componentes constituem uma fração minoritária das lamas (entre 0 e 11,7%), que não devem influenciar significativamente o seu poder calorífico.

Se calcularmos a energia despendida na evaporação da água presente numa lama bruta que após secagem dá origem a um quilo de lama seca e compararmos este valor de energia com o poder calorífico inferior da lama seca, podemos avaliar se as próprias lamas podem ser utilizadas como combustível para o respetivo processo de secagem. Na Tabela 3.32 pode observar-se que para as lamas LH1 a LH4 a energia contida num quilograma de lama seca permite desidratar uma quantidade equivalente de lama bruta e ainda apresenta um saldo energético positivo que pode ser utilizado noutros processos como por exemplo a desidratação de lamas com maior teor de água.

Um exemplo desse tipo de lamas é a lama LH6, que apesar de apresentar um PCI elevado após secagem, não permite assegurar a sua própria desidratação pois apresenta um teor de água muito elevado (93,7%), ou seja, vai conduzir a um baixo rendimento de lama seca; esta situação é ainda mais evidente no caso da lama LH5 que para além de um teor de água elevado apresenta um poder calorífico mais baixo pois tem um menor teor de carbono (42,8%).

Tabela 3.32: Comparação entre o PCI da lama seca e a energia necessária para a evaporação da água contida na massa correspondente a 1 kg

Lama	Energia gasta na vaporização da água contida na lama bruta* (kJ)	PCI da lama seca (kJ/kg)	Energia disponível após a evaporação da água contida na lama correspondente a 1 kg de lama seca (kJ)
LH1	2594	19140	16550
LH2	6456	26250	19789
LH3	7101	26310	19207
LH4	12836	21780	8946
LH5	68909	16160	-52747
LH6	38273	29611	-8662

*Lama bruta (como recebida) que corresponde a 1kg de lama seca

No entanto, se a unidade de tratamento recebesse/produzisse quantidades comparáveis de cada um destes tipos de lama, seria possível assegurar o processo de secagem, utilizando o conteúdo calorífico das lamas secas, pois o somatório da energia disponível após a evaporação da água contida em lama bruta correspondente a 1 kg de lama seca tem um valor positivo de 3084 kJ.

O processo de destilação das lamas oleosas deu origem a diferentes produtos, com composições e poderes caloríficos distintos e que são obtidos com diferentes rendimentos. Cada um destes produtos pode contribuir para os requisitos energéticos do processo de destilação e em especial com os requisitos energéticos da eliminação da água, dependendo da quantidade produzida e do seu poder calorífico inferior. Tendo em conta os rendimentos obtidos (já apresentados no ponto 3.3.2) e os valores do PCI obtidos para cada subproduto (ponto 3.3.3), foi calculada a energia obtida na oxidação total dos

produtos resultantes da destilação de uma quantidade de lama bruta equivalente a um quilograma de lama seca (Tabela 3.33, Figura 3.33).

Tabela 3.33: Energia obtida na oxidação dos produtos resultantes da destilação de uma massa de lama bruta equivalente a 1 kg de lama seca e energia necessária para a evaporação da água contida nessa mesma massa.

Tipo de lama*	Energia obtida na oxidação dos produtos combustíveis resultantes da destilação (kJ)					Energia gasta na secagem da água (kJ)
	Gás	Emulsão água:óleo	Fase Orgânica	Sólido	Total	
LH1	1318	3246	20117	4425	29108	2594
LH2	2153	8495	4000	6694	21347	6456
LH3	2440	28098	2638	5162	38335	7101
LH4	917	2972	12558	19408	35853	12836
LH5	1344	0	0	7169	8511	68909
LH6	0	0	0	28022	28022	38273

*Lama bruta (como recebida) que corresponde a 1kg de lama seca

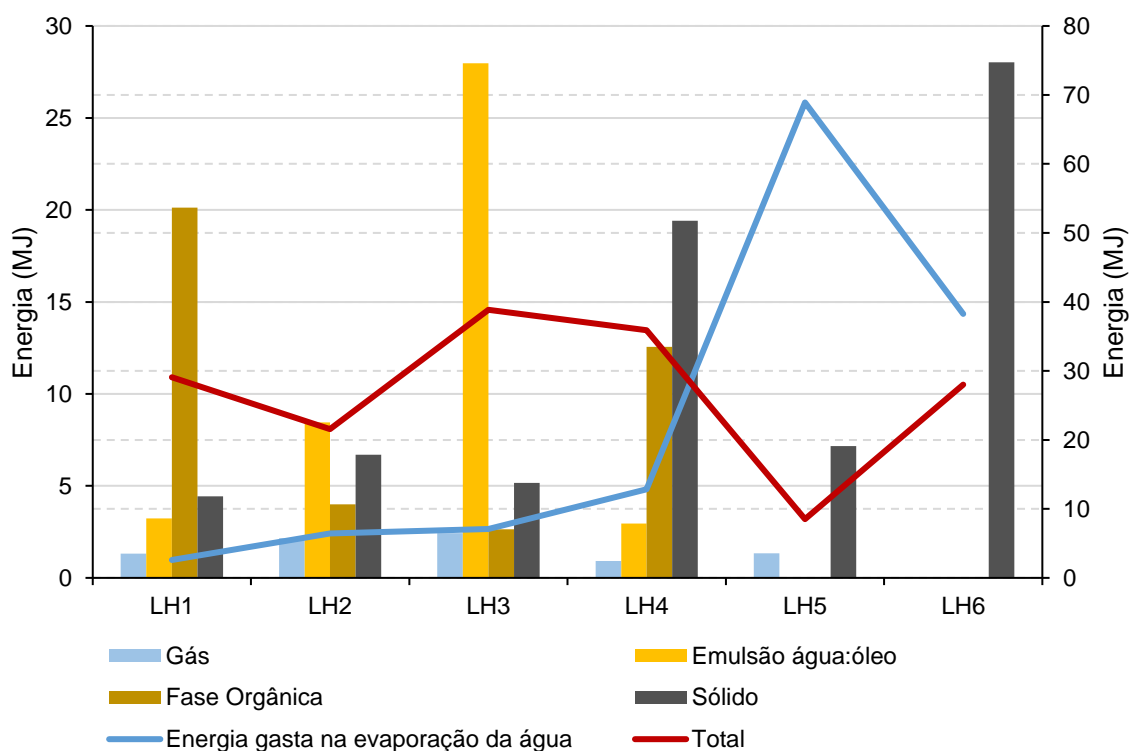


Figura 3.33: Energia produzida na oxidação dos produtos resultantes da destilação de uma quantidade de lama bruta equivalente a 1 kg de lama seca (colunas, eixo principal); comparação entre a energia total obtida a partir dos produtos de destilação e a energia necessária para evaporar a água contida na lama bruta (linhas, eixo secundário)

Como se pode observar, a energia obtida na combustão dos produtos da destilação só excede claramente a energia necessária à evaporação da água contida na lama bruta no caso das lamas LH1 a LH4, tal como anteriormente observado na comparação com o PCI da lama seca. No entanto, os produtos da destilação apresentam diferentes rendimentos e diferente poder calorífico pelo que contribuem de forma distinta para o poder calorífico total dos produtos. Na lama LH1 esse contributo é maioritário para a fase orgânica, no caso da lama LH3 para a emulsão água-óleo e na lama LH6 para o resíduo sólido.

Considerando apenas a energia recuperada nos gases, fase orgânica e resíduo sólido, podemos observar (Figura 3.34) que para as lamas LH1 a LH4, a oxidação dos produtos da destilação produz uma quantidade de energia que excede a necessária para evaporar a água contida na lama, ou seja, que pode também ser utilizada para assegurar os restantes requisitos energéticos do processo, como por exemplo o calor necessário para destilar a emulsão água:óleo e a fase orgânica (Figura 3.34).

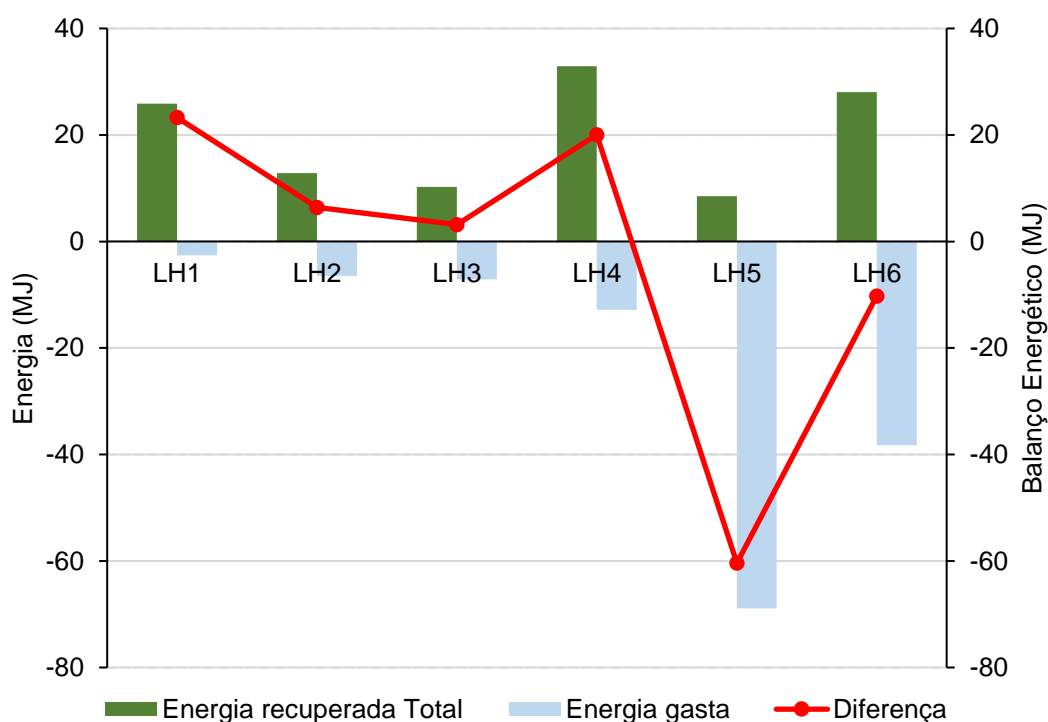


Figura 3.34: Balanço energético entre o calor produzido na oxidação dos gases, fase orgânica e sólidos resultantes da destilação e a energia necessária para desidratar as correspondentes lamas brutas

A emulsão água-óleo não foi contabilizada nesta análise pois foi considerado que o seu elevado teor de água apresenta desvantagens em combustão e porque foi proposto um processo alternativo para o seu fracionamento e valorização material.

Já no caso das lamas LH5 e LH6, a grande quantidade de água (quer fase aquosa e água presente na emulsão, ou apenas a fase aquosa) limita a eficiência desta abordagem. Para este tipo de

lamas seria desejável, repetir ou melhorar etapas de pré-tratamento físico através de centrifugação, por exemplo, de forma a obter uma lama oleosa como maior quantidade de sólidos totais, menor teor de água e consequentemente maior poder calorífico.

3.8 Conclusões

O fracionamento das lamas oleosas por destilação simples, permitiu a separação em cinco fases distintas: fase gasosa; fase aquosa; emulsão água:óleo; fase orgânica (óleo) e resíduos sólido.

Este processo, através do isolamento e caracterização das fases homogêneas obtidas, permitiu analisar a heterogeneidade de cada uma das lamas em estudo, bem como dos produtos obtidos.

Verificou-se assim, que as lamas são matrizes diferentes que se comportam de forma distinta na destilação dando origem a diferentes proporções dos vários produtos possíveis (gás, fase aquosa, emulsão água:óleo, fase orgânica e resíduo sólido) no final da destilação. A avaliação do processo de destilação das lamas e a caracterização dos produtos obtidos pode suportar a decisão de qual a melhor solução de valorização energética ou material.

As lamas podem assim dividir-se em dois grupos: as mais ricas em componentes combustíveis (LH1 a LH4) e as mais ricas em água (LH5 e LH6)

Para as lamas LH6 e LH5, a destilação não é o processo mais adequado para a sua valorização, uma vez que da sua destilação se obtêm maioritariamente água. A energia despendida para a secagem da água supera em muito os valores energéticos dos produtos obtidos, o que à partida se traduz num processo económica e energeticamente inviável.

A lama LH1 é de todas as lamas, aquela que revela melhores valores de recuperação energética, não só pelo seu elevado teor de fase orgânica recuperada e respetivo poder calorífico da mesma, como também pela quantidade de gás recolhido. A fase líquida total destilada, que existe em maior quantidade, vem reduzir a sua deposição em aterro no caso de não se pretender fazer o aproveitamento do resíduo sólido obtido. No entanto também este pode ser valorizado para materiais de construção, garantindo assim uma maior eficiência do processo.

Em contrapartida as lamas LH2 e LH3, são semelhantes em termos de valorização energética como combustível ou até para queima de carvão em caso de necessidade. No entanto quando a fracção de hidrocarbonetos destiláveis é recuperada maioritariamente sob a forma de emulsão a recuperação do seu poder calorífico fica comprometida (o que acontece no caso da lama LH3).

As emulsões água-óleo podem ser fraccionadas por tratamento com cinzas de biomassa, obtendo-se um precipitado, que pode ser incorporado em materiais, e um sobrenadante aquoso que deve ser remediado tal como a fase aquosa.

A incorporação dos resíduos sólidos da destilação em materiais de construção é também uma possibilidade constituindo uma alternativa à sua valorização energética.

Na Figura 3.35 apresenta-se o fluxo mássico e energético correspondente à destilação da massa correspondente em peso húmido de uma tonelada de lama (em peso seco) com as massas de todos os produtos obtidos por destilação calculados para essa quantidade equivalente de lama destilada, tendo em conta os rendimentos obtidos. A energia da fase aquosa é apresentada com valor negativo, uma vez que é uma energia absorvida para evaporação.

Neste esquema pretende também dar-se resposta à utilização dos produtos obtidos através da sua valorização quer energética quer material, sempre que possível. De salientar que as massas de todos os produtos obtidos foram calculadas em função da massa da lama húmida destilada, para se poder fazer uma melhor aproximação do processo em contínuo.

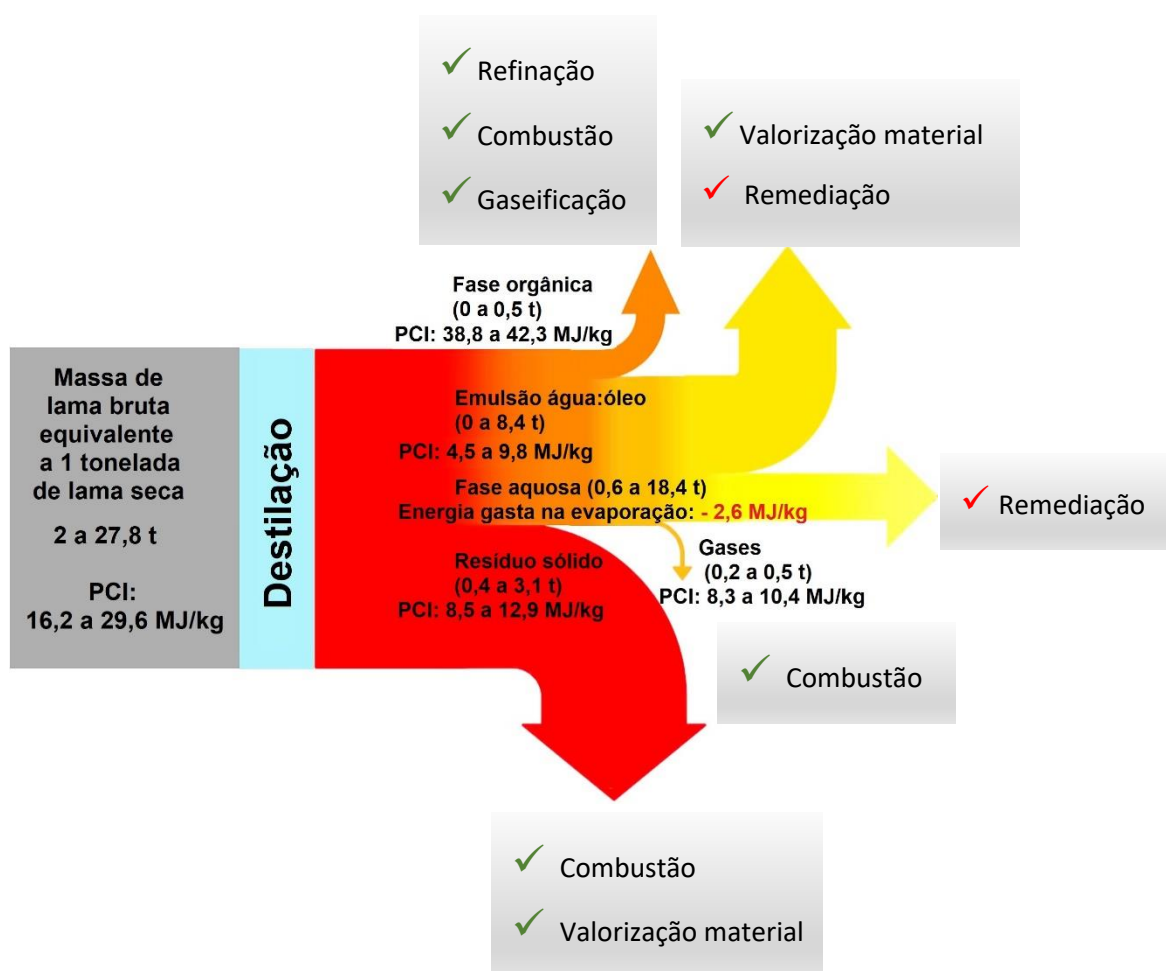


Figura 3.35: Fluxo mássico e respetiva gama do poder calorífico dos produtos de entrada no processo de destilação e dos produtos obtidos por fracionamento, indicando a sua possível valorização/tratamento.

4.1 Introdução

A utilização de resíduos para produção de energia em substituição dos combustíveis fósseis é um dos grandes objectivos da União Europeia, que através das suas diretivas comunitárias vem impondo metas cada vez mais ambiciosas, quer no que diz respeito ao programa de Produção de Energia a partir de Resíduos - Waste to Energy (Commission, 2017) , ou em relação à energia renovável para transportes (International Council on Clean Transportation, 2017).

Por outro lado, a deposição de resíduos em aterro é vista como uma opção a eliminar no futuro próximo (2015/0274 (COD), 2015), através da implementação de soluções que permitam a prevenção, redução, reciclagem ou valorização integral dos resíduos produzidos.

O aumento da produção de lamas e resíduos urbanos em todo o mundo, tem sido uma das maiores preocupações para a gestão de resíduos municipais e para a sustentabilidade ambiental. As diretivas comunitárias têm sido alteradas no sentido de encarar os resíduos como recursos materiais e/ou energéticos, privilegiando sempre que possível a adopção de uma economia circular. (*Waste to Energy*) (Malinauskaite et al., 2017).

Neste contexto, revela-se pertinente e atual o desenvolvimento de metodologias que permitam o tratamento de resíduos aquosos. Efetivamente, a valorização das lamas de esgoto, para além de promover um ganho energético baseado nas características intrínsecas , contribui igualmente para a resolução de problemas de contaminação das águas residuais e do seu tratamento, diminuindo consequentemente os custos de tratamento das águas de ETAR e evitando a deposição em aterro dos resíduos resultantes dos mesmos (Capodaglio & Callegari, 2017; Kacprzak et al., 2017).

Os processos de tratamento de lamas oleosas discutidos no capítulo anterior têm algumas limitações de aplicação, devido à grande heterogeneidade das lamas. A realização do processo de destilação das lamas oleosas permitiu a sua separação em distintas frações e a produção de diversas fases, entre elas uma emulsão que, função do tipo de lama, pode atingir quantidades significativas. Esta emulsão, para além de exigir o fornecimento de calor para a sua separação, contém compostos de elevada toxicidade como hidrocarbonetos poliaromáticos, apresenta elevado grau de heterogeneidade e requer

para o seu tratamento técnicas como extração com solventes, eletrocoagulação ou flotação, obrigando à existência de unidade de tratamento adicional e específica (Osman, 2014).

Desta forma o co-processamento das lamas oleosas com outro tipo de materiais que permitam a sua interação, pode minimizar este efeito, permitindo assim a utilização de um único processo que possa valorizar material ou energeticamente as lamas apesar da sua heterogeneidade.

Alguns resíduos com elevado teor de carbono como borrachas, plásticos, mas com características que desfavoreçam a sua utilização direta, a sua diluição num material com propriedades mais adequadas, vêm favorecer o seu processamento para valorização energética.

A borracha dos pneus em fim-de-vida é um exemplo de um resíduo de origem fóssil e elevado teor de carbono, cuja valorização energética tem sido proposta recorrendo a tecnologias de co-incineração, combustão, pirólise ou gaseificação. No entanto, as emissões de PAHs e de cinzas produzidas na combustão ou co-incineração, as elevadas concentrações de enxofre, hidrocarbonetos aromáticos e compostos de elevado ponto de ebulição presentes no óleo de pirólise e a produção de elevadas concentrações de sub-produtos carbonosos durante a gaseificação são aspetos a melhorar (Hita et al., 2016; Machin, Pedroso, & de Carvalho Jr., 2017).

Por outro lado, resíduos de pneus foram utilizados como aditivos na pirólise de palha de trigo, tendo-se verificado que esta adição permitiu aumentar o rendimento de bio-óleo bem como o seu teor de carbono, de hidrogénio e o seu poder calorífico (Farooq, Zeeshan, Iqbal, Ahmed, & Shah, 2018).

A pirólise tem sido proposta como técnica de conversão de pneus de borracha em óleos de elevado teor de carbono que possam depois ser valorizados por combustão ou gaseificação. No entanto, as concentrações elevadas de enxofre, hidrocarbonetos aromáticos e compostos de elevado ponto de ebulição conferem a estes óleos propriedades desadequadas à utilização direta em motores de combustão interna, nomeadamente densidade e viscosidade elevadas e poder calorífico inferior aos destilados do petróleo (Kumaravel, Murugesan, & Kumaravel, 2016).

Umeki e co-autores demonstraram que, apesar de o óleo resultante da pirólise de borracha de pneus não ter a composição apropriada à sua utilização direta em motores de combustão, a sua mistura com gasóleo permite obter um combustível que cumpre as especificações das agências reguladoras, permitindo assim a valorização deste óleo por um processo de simples diluição (Umeki, de Oliveira, Torres, & Santos, 2016)

A produção de bio-óleo tem sido uma forma de valorização de vários tipos de resíduos, através de tratamentos termoquímicos, nomeadamente a biomassa, os óleos alimentares usados (Ben Hassen Trabelsi, Zaafour, Baghdadi, Naoui, & Ouerghi, 2018; Jahirul et al., 2012; Ward, Rasul, & Bhuiya, 2014), e os resíduos florestais e agrícolas (Carrasco et al., 2017; Hawash, Farah, & El-Diwani, 2017).

A biomassa tem sido amplamente utilizada para a produção de combustíveis alternativos, através de processos de tratamento termoquímico como pirólise, torrefação, gaseificação e combustão (Saidur, Abdelaziz, Demirbas, Hossain, & Mekhilef, 2011). As quantidades existentes em todo o mundo são um dos maiores atrativos para este tipo de exploração. No entanto, uma das desvantagens é o

baixo poder calorífico dos produtos obtidos, quando comparado com outros obtidos de outros processos de valorização de biomassa, face aos gastos energéticos necessários, bem como o excesso de produção de CO₂ (Ruiz, Juárez, Morales, Muñoz, & Mendivil, 2013; Tabakaev, Shanenkov, Kazakov, & Zavorin, 2017). Através do enriquecimento da biomassa com materiais de poder calorífico mais elevado ou catalisadores, o processo torna-se mais eficiente e conduz à obtenção de sub-produtos com maior poder calorífico, tornando-o economicamente mais rentável (Jeong et al., 2017; Xue, Zhou, Brown, Kelkar, & Bai, 2015).

A procura de novas tecnologias que promovam a eficiência das centrais de biomassa através de processos regenerativos como a de centrais regeneradas de pirólise integrada (*Integrated Pyrolysis Regenerated Plant*) (Figura 4.1), podem aumentar a sua eficiência entre 15 a 40%, dependendo do tipo material processado (D'Alessandro, D'Amico, Desideri, & Fantozzi, 2013).

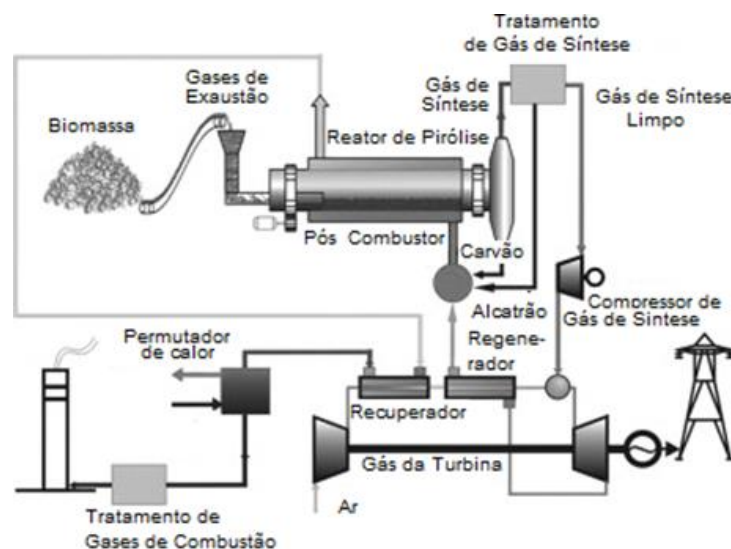


Figura 4.1: Central de biomassa para produção de energia com tecnologia de regeneração integrada

(adaptada de (D'Alessandro et al., 2013))

O coprocessamento da biomassa com outros resíduos tem sido utilizado não só para a produção de pellets com maior densidade energética e resistência mecânica, para uma menor produção de cinzas e emissões de gases (P. T. Ferreira, Ferreira, & Teixeira, 2014; L. Jiang et al., 2016; Pampuro, Bagagiolo, Priarone, & Cavallo, 2017), mas também como via para a valorização energética dos resíduos que isoladamente seriam dificilmente aproveitados para produção de produtos de valor acrescentado (Bai et al., 2017; Y. Lin, Ma, Yu, & Cao, 2014; Özsın & Pütün, 2017).

A torrefação, a pirólise, a carbonização e a gaseificação, sendo processos que envolvem um elevado consumo energético (temperaturas entre 200 a 900 °C ou superiores), apresentam essencialmente desvantagens a nível económico pelo baixo rendimento obtido versus elevado custo de implementação e poluição ambiental (Patel, Zhang, & Kumar, 2016).

Os tratamentos hidrotérmicos têm sido estudados no sentido de dar resposta às desvantagens apresentadas anteriormente, e também no que diz respeito à redução de emissões de CO₂ para a

atmosfera (Martínez González et al., 2018). Desde a torrefação húmida à pirólise em água supercrítica, vários autores têm apresentado trabalhos com resultados vantajosos no que diz respeito à diminuição de temperatura para o melhor rendimento do processo e produtos obtidos com valores energéticos superiores (He et al., 2018; D. Kim, Park, & Park, 2017; Kondoh et al., 2016; Z. Liu, Quek, Kent Hoekman, & Balasubramanian, 2013; Stirling, Snape, & Meredith, 2018; S. Zhang, Chen, Xiong, & Dong, 2017).

A conversão hidrotérmica engloba um conjunto de tecnologias que têm em comum a aplicação de energia térmica na presença de água. Dependendo da natureza do material a converter e das condições de pressão, temperatura, tempo de residência e presença de catalisadores poderão obter-se maioritariamente gases, líquidos ou sólidos, sendo os processos designados respetivamente por gaseificação hidrotérmica, liquefação hidrotérmica ou carbonização hidrotérmica.

Nestes processos, a água está presente em condições subcríticas ou supercríticas, atuando como um agente oxidante na promoção da decomposição e reorganização dos materiais a tratar. Por outro lado, nestas condições a água apresenta uma boa capacidade de dissolução da fração mineral dos materiais a tratar o que contribui para uma redução do teor de cinzas nos produtos obtidos.

Estes processos vieram também dar resposta ao tratamento e valorização das lamas de esgoto e resíduos urbanos, que sendo resíduos muito heterogéneos e com elevado teor de humidade, podem através da carbonização, pirólise ou torrefação hidrotérmica ter uma maior eficiência no seu tratamento, nomeadamente estabilização e valorização de lamas de esgotos sanitários em conjunto com biomassa (fossas sépticas e lamas fecais) (Fakkaew, Koottatep, & Polprasert, 2017; Koottatep, Fakkaew, Tajai, Pradeep, & Polprasert, 2016) ou lamas de esgoto individualmente (W. Ma et al., 2017), resíduos sólidos de óleo de palma e lama de papel (Y. Lin, Ma, Peng, & Yu, 2017) e resíduos de batata doce e restos de comida (X. Chen, Ma, Peng, Lin, & Yao, 2018; Tradler et al., 2018).

As vantagens da torrefação hidrotérmica são o aumento do poder calorífico do produto obtido que se assemelha ao de um carvão, assim como o seu teor de humidade e carbono total. O produto obtido no processo de torrefação hidrotérmica de biomassa lenhocelulósica também permite a sua densificação por peletização o que, para além do aumento da densidade energética, dadas as suas características hidrofóbicas, possibilita o armazenamento em ambiente aberto, diminuindo desta forma os custos de stock e facilitando o transporte e embalagem dos mesmos (He et al., 2018). Por outro lado, a torrefação hidrotérmica é um processo que ocorre a temperaturas mais baixas que o processo de torrefação convencional (uma redução de cerca de 100 °C) pelo que os custos energéticos são menores.

A utilização das várias tecnologias hidrotérmicas aplicadas à biomassa lenhocelulósica remonta aos anos setenta e tem um elevado potencial para implementação à escala industrial pelas suas vantagens já mencionadas. Os resíduos com alto teor de humidade (contendo elevada quantidade de moléculas de água na sua constituição) beneficiam destes processos uma vez que as moléculas de água em condições hidrotérmicas causam a fragmentação das moléculas maiores em moléculas mais pequenas (M. Kumar, Olajire Oyedun, & Kumar, 2018).

Na carbonização hidrotérmica, os carvões são obtidos pela decomposição das moléculas de celulose em primeiro lugar por hidrólise, seguindo-se sucessivas reações químicas que conduzem à formação de um carvão composto por um núcleo hidrofóbico revestido por uma camada hidrofílica (Figura 4.2).

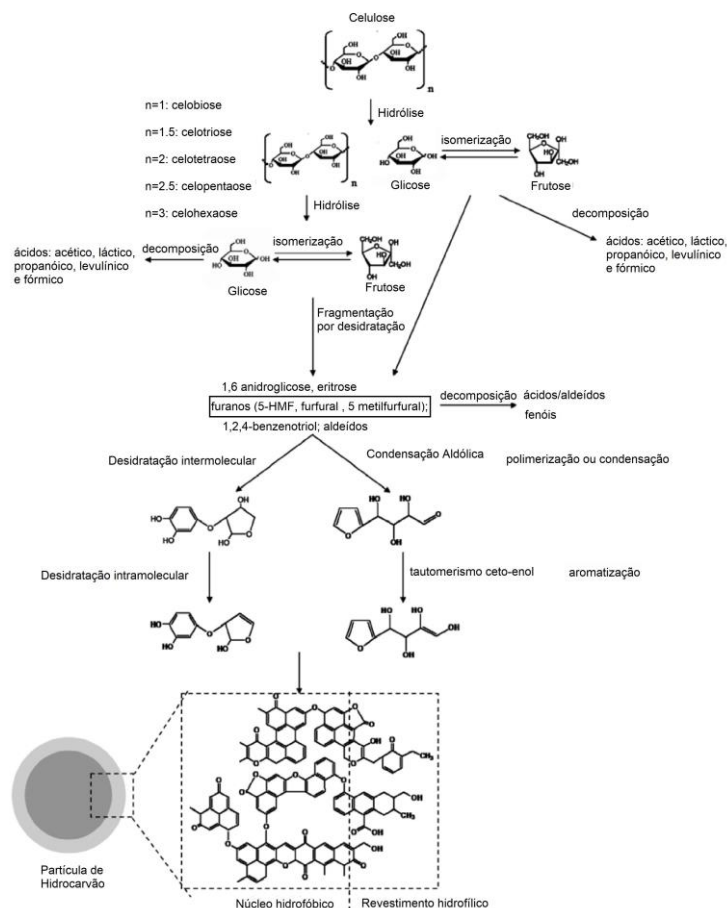


Figura 4.2: Processo de formação de hidrocarvão por carbonização hidrotérmica através de biomassa lenhocelulósica

(adaptado de (Sevilla & Fuertes, 2009))

Este tipo de carvão é obtido a uma temperatura inferior à da carbonização tradicional (220 °C) e devido ao seu elevado teor de carbono e baixo teor de oxigénio e hidrogénio, para além de lhe conferir um elevado poder calorífico, torna-o mais denso e com menos possibilidade de gerar finos quando triturado, facilitando assim a fabricação de *pellets* ou briquetes para queima (Sevilla & Fuertes, 2009).

Actualmente lamas de hidrocarbonetos ainda são depositadas em aterro pois o seu teor em agentes tensioativos, água e componentes minerais tornam desvantajosa a sua reincorporação no processo de refinação e dificultam algumas operações como a extração da fração solúvel em solventes orgânicos.

Os hidrocarbonetos presentes nas lamas oleosas de origem petroquímica são compostos de elevado poder calorífico e grande ecotoxicidade pelo que a sua recuperação e valorização energética é um objetivo desejável tanto do ponto de vista económico como do ponto de vista ambiental (M. Huang et al., 2017; Varjani & Upasani, 2017).

No entanto, a presença de água, tensioativos e componentes minerais contribui para a estabilidade das emulsões entre os hidrocarbonetos e os restantes componentes destas lamas, reduzindo eficiência de técnicas tradicionais de separação de emulsões como a centrifugação ou a filtração (G. Hu et al., 2013).

A mistura de biomassa com resíduos de poder calorífico mais elevado, em processos termoquímicos enriquece os produtos obtidos, constituindo as lamas oleosas um potencial aditivo a considerar, dado o seu valor energético e a sua dificuldade de tratamento quando individualizada.

Após secagem, as lamas de hidrocarbonetos podem apresentar um poder calorífico relevante quando apresentam um teor elevado de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, no entanto esta característica pode ser influenciada negativamente quando o seu teor de cinzas é igualmente elevado.

Zhou e colaboradores determinaram o poder calorífico inferior de uma lama de hidrocarbonetos com 16,55% de humidade e 52% de cinzas tendo obtido um valor de apenas 8,5 MJ/kg, valor inferior ao apresentado pela maioria das biomassas lenhocelulósicas (L. Zhou et al., 2009).

Uma forma de valorizar energeticamente resíduos com elevado teor de carbono, mas com alguma característica desvantajosa é através sua diluição num combustível com propriedades mais adequadas como é o caso da biomassa.

A co-combustão de lamas da indústria têxtil e bagaço de cana-de-açúcar foi testada, para razões mássicas de lama:bagaço entre 9:1 e 6:4, tendo-se concluído que a adição de biomassa teve um efeito positivo na eficiência da combustão e na redução das emissões de SO₂ (Wenhao Xie et al., 2018).

A adição de resíduos de polietileno, biomassa e carvão permitiu melhorar a eficiência da combustão de lamas de hidrocarbonetos e ajustando a proporção de cada um destes aditivos foi possível otimizar parâmetros como a temperatura de ignição e a velocidade de desvolatilização do combustível (Hou et al., 2014).

A co-combustão de lamas oleosas e resíduos de microalgas após a extração da fração lipídica foi avaliada em reator de leito fluidizado tendo-se verificado que a adição dos resíduos de microalgas melhoraram a eficiência de combustão e reduziram as emissões de NO_x e SO₂ (Gong et al., 2017).

Wang e colaboradores propuseram uma forma de produção de carvão ativado através da mistura de biomassa (palha de arroz) e lama de resíduos petrolíferos, usando hidróxido de potássio como catalisador. Este estudo pretende demonstrar a possibilidade de valorização das lamas oleosas como adsorvente, evidenciando os elevados custos de outros tratamentos a que estas são habitualmente sujeitas, no entanto o seu potencial energético não é valorizado (J. Wang et al., 2018).

A co-pirólise de lamas de hidrocarbonetos e diferentes tipos de biomassa tem sido estudada com o objetivo de obter bio-óleos com melhores características combustíveis superiores às obtidas na pirólise individualizada de cada um destes materiais.

A adição de bagaço de arroz a lamas de hidrocarbonetos permitiu melhorar a eficiência da co-pirólise devido a efeitos sinérgicos destes dois materiais: a fração mineral da biomassa promove a clivagem catalítica, originando produtos de mais baixo peso molecular enquanto a presença das lamas de hidrocarbonetos contribuiu para diminuir teor de compostos oxigenados no bio-óleo obtido (B. Lin, Huang, & Chi, 2018) .

A utilização de catalisadores também pode ser uma abordagem possível para melhorar a qualidade dos produtos obtidos na conversão termoquímica de lamas.

A adição de KOH promoveu as reações secundárias na pirólise de lamas de hidrocarbonetos, favorecendo a formação de produtos gasosos e sólidos e aumentando a formação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos (B. Lin et al., 2017).

A pirólise de lamas de hidrocarbonetos a temperaturas entre 600 °C e 1000 °C, na presença de dolomite, permitiu obter um gás rico em hidrogénio, e um resíduo sólido carbonoso, rico em ferro e cálcio (Q. Huang et al., 2015).

A liquefação hidrotérmica das lamas oleosas foi também já estudada com resultados vantajosos, uma vez que através deste processo se obteve um aumento da recuperação da fase orgânica (45%). No entanto o processo envolve, para além da liquefação hidrotérmica, a separação dos líquidos obtidos com solventes (clorofórmio) tornando assim o processo de difícil implementação industrial (Figura 4.3) (Nazem & Tavakoli, 2017).

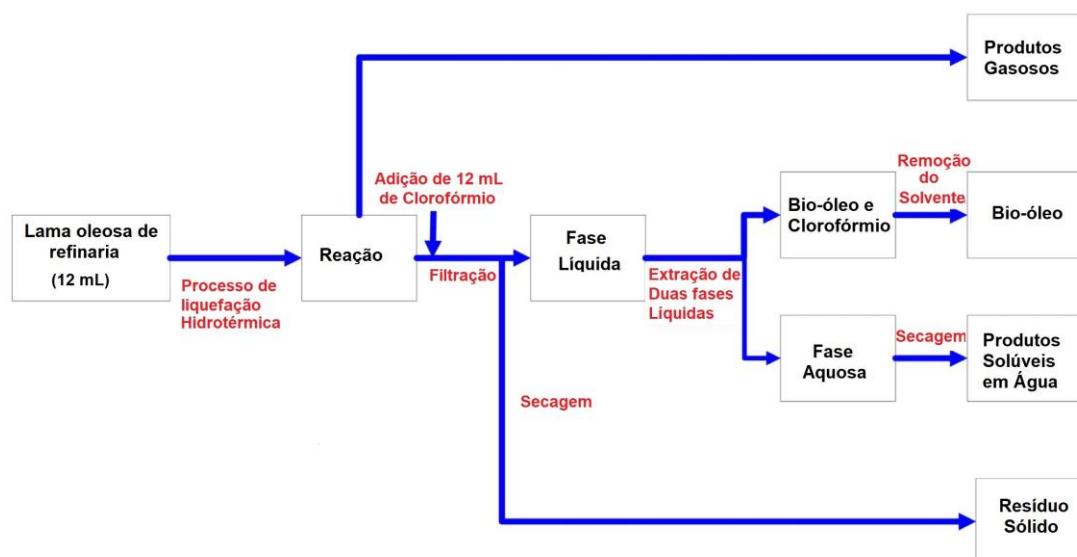


Figura 4.3: Esquema da produção de bio-óleo através da liquefação hidrotérmica
(adaptada de (Nazem & Tavakoli, 2017))

Os processos de co-combustão, pirólise, torrefação ou carbonização, requerem temperaturas elevadas e instalações, que à escala industrial são economicamente mais viáveis.

Por essa razão neste trabalho propõe-se um novo processo que combina a diluição da lama com uma matriz celulósica, com menor teor de cinzas, e que serve de suporte para a sua dispersão e um líquido volátil para recuperação dos componentes destiláveis e o fornecimento de energia para fomentar a eliminação da água e destilação dos compostos voláteis, semi-voláteis e a carbonização dos restantes compostos.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Amostragem

Os materiais utilizados neste capítulo foram lamas com elevado teor de hidrocarbonetos, provenientes da empresa Carmona S.A. Estas lamas são bastante mais viscosas e a sua destilação não foi viável. Desta forma foi realizada uma co-destilação na presença de material lenhoceluloso, como matéria agregadora da lama viscosa, e um dissolvente combustível fóssil que dificulta a libertação imediata do vapor de água, criando as condições para a interação entre a água libertada da biomassa e os grupos da superfície da biomassa, promovendo assim sua decomposição oxidativa.

A biomassa de pinho foi cedida pelo CMC Biomassa e os dissolventes combustíveis utilizados foram adquiridos ou provenientes de testes realizados em laboratório, devidamente identificados e caracterizados.

4.2.2 Processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica

O processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH) realizou-se de acordo com o esquema da Figura 4.4. O material utilizado no processo foi biomassa de pinho e lamas de hidrocarbonetos de características diferentes.

Em cada ensaio foram colocados no balão de destilação os materiais sólidos e semi-sólidos: biomassa de pinho, lama e misturas de biomassa de pinho e lama (10:1).

A estes materiais sólidos ou semi-sólidos foi adicionado um combustível fóssil ou não fóssil, numa proporção de 1:2 (m/v), no caso de biomassa ou mistura de biomassa com lama, e numa proporção de 1:1 (m/v) para as lamas, tendo sido testados os seguintes líquidos: gasolina, gasóleo, dois destilados de bio-óleos obtidos por pirólise de lípidos e um bio-óleo obtido por pirólise de biomassa de pinheiro misturado com gasóleo na proporção de 1:1(v/v).

Esta mistura foi submetida a destilação até recolher todos os componentes voláteis à temperatura do ensaio. Os destilados foram recolhidos num Erlenmeyer em banho de gelo e os gases permanentes num saco Tedlar, que após o ensaio foi fechado e retirado da instalação. Os produtos líquidos do ensaio separaram-se espontaneamente numa fase orgânica e uma fase aquosa facilmente decantáveis. No final do ensaio o carvão residual foi recuperado do balão de destilação.

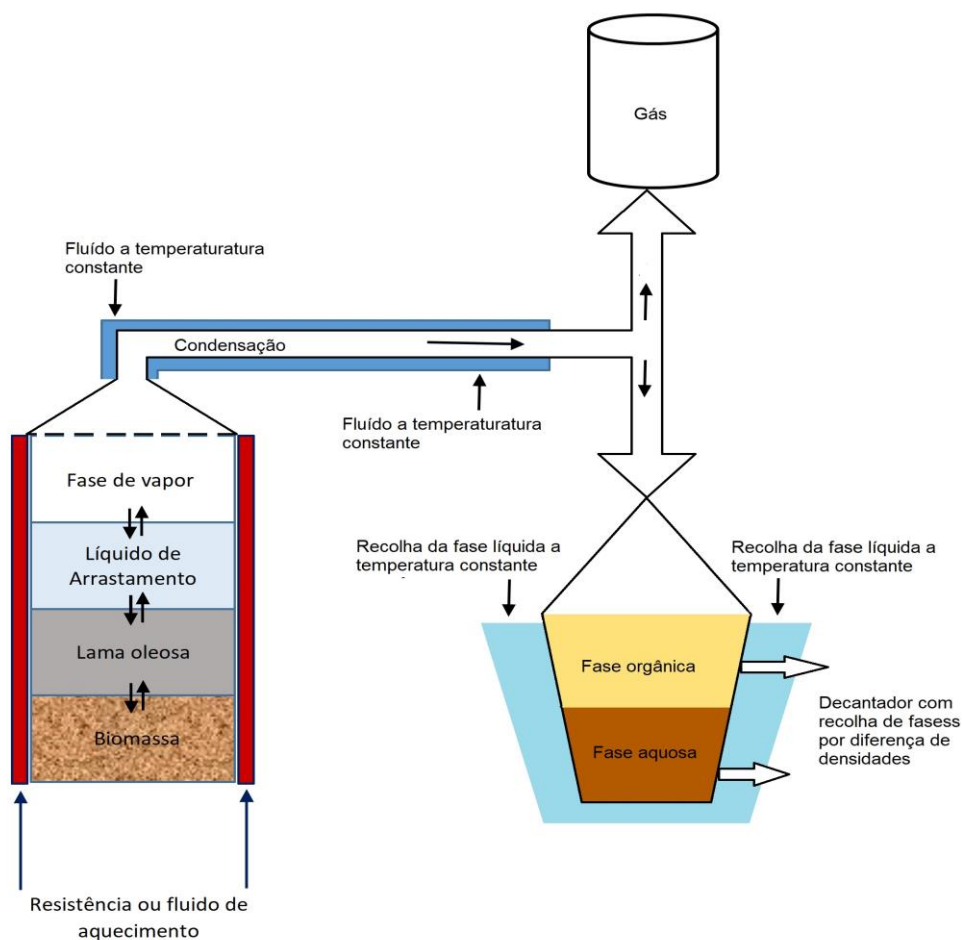


Figura 4.4: Esquema da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica, utilizada neste trabalho

O rendimento de produtos sólidos e líquidos foi determinado gravimetricamente e expresso em percentagem mássica. O rendimento de gases foi avaliado por diferença entre a massa inicial dos reagentes e a soma das massas dos produtos líquidos recolhidos e do carvão residual.

As condições específicas de cada ensaio são apresentadas na Tabela 4.1.

As frações líquidas foram decantadas numa ampola de decantação e acondicionadas em frascos de vidro, a temperatura controlada e em ambiente escuro, para evitar qualquer tipo de oxidação.

Tabela 4.1: Condições de ensaio da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica com lamas de hidrocarbonetos, biomassa e líquidos combustíveis

Ensaio	Biomassa de pinho	Lama			Líquidos coadjuvantes utilizados no processo					Temperatura de destilação
		LH3	LH4	LH7	Gasolina	Gasóleo	Destilado de bio-óleo de lípi-dos 1	Destilado de bio-óleo de lípi-dos 2	Bio-óleo de pirólise de pinho	
1	X	-	-	X	X	-	-	-	-	95 °C – 150 °C
2	X	-	-	X	-	X	-	-	-	100 °C – 270 °C
3	X	-	-	X	-	-	X	-	-	100 °C – 250 °C
4	X	-	-	X	-	-	-	X	-	100 °C – 200 °C
5	X	-	-	X	-	X	-	-	X	100 °C – 250 °C
6	X	-	-	-	-	X	-	-	X	100 °C – 250 °C
7	X	-	-	-	-	X	-	-	-	100 °C – 270 °C
8	X	X	-	-	-	X	-	-	-	100 °C – 250 °C
9	X	-	X	-	-	X	-	-	-	100 °C – 250 °C
10	-	X	-	-	-	X	-	-	-	100 °C – 270 °C
11	-	-	X	-	-	X	-	-	-	100 °C – 270 °C
12	-	-	-	X	-	X	-	-	-	100 °C – 270 °C

4.2.3 Caracterização das matérias-primas

As lamas e a biomassa, foram caracterizadas quanto ao seu teor de humidade, teores de hidrocarbonetos voláteis, hidrocarbonetos não voláteis e sólidos, teor de cinzas e composição elementar (C, N, H, S e O).

Foi ainda avaliada a composição mineral das lamas, o seu perfil termogravimétrico e o seu poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) e foi também realizada a análise termogravimétrica.

Os combustíveis utilizados no processo foram caracterizados quanto ao seu PCS.

4.2.4 Caracterização dos produtos

4.2.4.1 Produtos gasosos

A composição da fase gasosa foi realizada por análise cromatográfica.

4.2.4.2 Líquidos destilados

A fase orgânica foi caracterizada quanto à sua densidade, fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu e poder calorífico. Foi também realizada a análise por espectrometria de massa.

A fase aquosa foi caracterizada quanto a densidade, pH, condutividade, CQO, e ainda fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu. De igual forma, se caracterizou a fase aquosa por espectrometria de massa.

4.2.4.3 Carvão

O resíduo carbonoso foi caracterizado segundo os mesmos parâmetros da matéria prima, indicados no parágrafo 4.2.3.

4.2.5 Balanço energético do processo

Foi avaliado o potencial energético dos produtos iniciais do processo, bem como de todos os produtos obtidos por carbonização hidrotérmica. Após esta avaliação foi efetuado o balanço mássico energético através da diferença entre o valor energético estimado dos produtos com possibilidade de valorização e a energia dos produtos iniciais. O rendimento energético foi calculado pela razão do somatório dos PCS de todos os produtos obtidos pelo processo e o PCS da lama inicial.

4.2.6 Procedimentos analíticos

4.2.6.1 Teor de humidade

Este parâmetro foi determinado em todas as lamas, de acordo com a norma BS EN 14474-2:2009, conforme a descrição no capítulo 3, parágrafo 3.2.7.1.

4.2.6.2 Teor de hidrocarbonetos voláteis

O teor de hidrocarbonetos voláteis (ou hidrocarbonetos leves) foi realizado através da adaptação do método apresentado por Taiwo (Taiwo & Otolurin, 2009) (capítulo 3, parágrafo 3.2.2.2.).

4.2.6.3 Teor de sólidos e teor de hidrocarbonetos não voláteis

O teor de sólidos e de hidrocarbonetos não voláteis foi determinado conforme descrito no capítulo 3, parágrafo 3.2.7.3.

4.2.6.4 Teor de cinzas para produtos de petróleo

O teor de cinzas foi também calculado através da adaptação da norma ASTM-D482-03 (American Standard for Testing and, 2003), tal como apresentado no capítulo 3, parágrafo 3.2.7.4.

4.2.6.5 Análise elementar

A análise elementar utilizada para determinar a quantidade de um elemento (tipicamente a percentagem em massa) num determinado composto, foi realizado no Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica para quantificar o Carbono (C), Hidrogénio (H), Azoto (N) e Enxofre (S) nas amostras das diferentes matrizes (procedimento conforme parágrafo 3.2.7.5. do capítulo 3).

Foram apresentados os valores medidos em base seca sem cinzas de acordo com as equações apresentadas no capítulo 3, página 69, bem como em base seca, tendo sido o oxigénio calculado por diferença conforme indicado no procedimento do parágrafo 3.2.7.5. do capítulo 3.

4.2.6.6 Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF)

Foi usado um analisador Thermo Scientific Niton XL3t Gold+ para identificação dos compostos inorgânicos, também do Laboratório de Química e Bioquímica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre, tal como descrito no parágrafo 3.2.7.6.

4.2.6.7 Poder calorífico

Tal como descrito no capítulo 3, o poder calorífico superior (PCS) é a quantidade de calor libertado na combustão de uma certa quantidade de combustível e a água contida retorna ao estado líquido no final da medição. O procedimento utilizado para a medição do PCS foi o mesmo que do parágrafo 3.2.7.7, realizado no Laboratório de Química e Bioquímica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre, com o analisador IKA 200.

4.2.6.8 Análise cromatográfica dos produtos gasosos

A análise dos produtos gasosos seguiu a metodologia descrita no parágrafo 3.2.7.8 do capítulo 3.

4.2.6.9 Análise cromatográfica dos líquidos orgânicos

A análise cromatográfica dos produtos líquidos por DS-CH foi realizada conforme descrito no capítulo 3, nos parágrafos 3.2.7.9 e 3.2.7.10, e as amostras foram injetadas de acordo com os mesmos programas, respetivamente para a fase aquosa e fase orgânica.

4.2.6.10 Determinação da Condutividade e pH

A determinação da condutividade foi feita por leitura direta num aparelho Mettler Toledo, Modelo MC226. A avaliação do pH foi efetuada através de uma determinação potenciométrica, por medição direta com um elétrodo medidor de pH (CRISON, modelo micro pH 2001), quantificando todos os iões de hidrogénio presentes na amostra, tal como indicado no capítulo 3.

4.2.6.11 Determinação de fenólicos totais

A determinação dos compostos fenólicos totais da fase aquosa e sobrenadante foi realizada segundo o método de Folin-Ciocalteu, tal com descrito no parágrafo 3.2.9.13.

A preparação das amostras foi feita da mesma forma, quer para a fase aquosa ou orgânica, tendo variado apenas a sua diluição, dadas as características específicas de cada amostra. Desta forma as diluições respetivas variaram para ambas as fases entre 1:100 e 1:500 mL.

Esta diluição foi ajustada de acordo com a leitura efetuada no espectrofotómetro e por vezes foi efetuada mais que uma diluição, para que o valor medido se encontrasse dentro dos limites da recta padrão.

4.2.6.12 Quantificação da Carência Química de Oxigénio (CQO)

A Carência Química de Oxigénio é definida como a quantidade de um determinado agente oxidante que reage com a amostra em condições controladas. A quantidade de oxidante consumida é expressa em termos de sua equivalência de oxigénio (APHA/AWWA/WEF, 2012).

Para a determinação da CQO foi utilizado o procedimento descrito em 3.2.9.14, e a diluição das amostras foi feita com o mesmo critério que no parágrafo anterior. Neste caso particular, todas as amostras tiveram uma diluição de 1:500 mL, com exceção da fase aquosa da carbonização hidrotérmica da biomassa de pinho com gasóleo que foi sujeita a uma diluição de 1:400 mL.

4.2.6.13 Eficiência do Processo

Para o cálculo da eficiência do processo foram calculados os valores energéticos quer da matéria prima a processar ou dos produtos recuperados após o processo.

Foi também calculada a energia necessária para a destilação da água contida na matéria prima, conforme descrito no parágrafo do capítulo 3, e a energia de destilação do combustível.

O cálculo da energia necessária para a destilação do combustível foi feito, considerando a pior situação, pelo que se considerou a temperatura máxima de destilação do combustível, e uma vez que não tínhamos disponíveis dados relativos aos destilados de bio-óleo de lípidos e do bio-óleo de pirólise de pinho, consideram-se os valores de calor latente, calor específico e temperaturas de destilação equivalente ao gasóleo.

A energia necessária para evaporar o combustível introduzido no processo foi calculada de acordo com as equação de 4.1 a 4.3, tendo em conta a quantidade de produto combustível colocado no vaso reacional, o calor específico de cada tipo de combustível (c_{pg} - calor específico da gasolina e c_{pd} – calor específico do gasóleo) e o seu calor latente (L_g – calor latente da gasolina e L_g – calor latente do gasóleo).

$$Q_{dc}(kJ) = Q_1 + Q_2 \quad (4.1)$$

onde Q_{dc} é a energia total despendida na destilação do combustível, Q_1 é a energia necessária para aquecer o combustível desde a temperatura ambiente até à sua temperatura de destilação, e Q_2 a energia necessária para passar a mesma massa de combustível à fase de vapor.

Os termos Q_1 e Q_2 foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$Q_1(kJ) = c_{pi} \times m \times \Delta t \quad (4.2)$$

$$Q_2(kJ) = mL_i \quad (4.3)$$

em que Q_i é a energia (em kJ), c_{pi} o calor específico da gasolina ou do gasóleo m é a massa de combustível (kg) e L_i o calor latente da gasolina ou do gasóleo conforme a Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de gama de destilação, calor latente e calor específico dos combustíveis usados no processo DS-CH

	Gasolina ⁽¹⁾	Gasóleo ⁽²⁾
Gama de temperaturas de destilação (°C)	26,7 a 225,0	187,8 a 343,3
Calor Latente (kJ/kg)	349,00	232,60
Calor específico (kJ/g °C)	1,12	1,00

⁽¹⁾ valores adaptados de ("Alcohols and ethers - A technical assessment of their application as fuels and fuel components, third edition," 2001); ⁽²⁾ valores adaptados de Diesel Fuel Oils 1987, National Institute for Petroleum and Energy Research

O cálculo da Recuperação de Energia (RE) foi feito através da equação proposta por Cheng e colaboradores (F. Cheng, Cui, Mallick, Nirmalakhandan, & Brewer, 2018):

$$RE (\%) = \frac{\text{Energia recuperada no processo}}{\text{Energia disponível na matéria prima}} = \frac{(M_g \times PCS_g) + (M_{fo} \times PCS_{fo}) + (M_c \times PCS_c)}{M_{mp} \times PCS_{mp}} \times 100\% \quad (4.4)$$

em que M_g , M_{fo} , M_c , são respetivamente a massa de gás, fase orgânica e carvão em kg (produtos obtidos, calculados através dos rendimentos do processo); PCS_g , PCS_{fo} e PCS_c , o poder calorífico superior em base tal, em kJ/kg e M_{mp} e PCS_{mp} a massa (em kg) e PCS em base tal e qual da matéria processada por DS-CH (em kJ/kg).

O valor da eficiência energética do processo foi calculado de acordo com o proposto por Guo e colaboradores (Feiqiang Guo et al., 2018) , tendo como base a energia recuperada, ou disponível, após o processo (energia disponível calculada através da equação 4.4), a energia da matéria prima processada e a energia consumida no processo (equação 4.5 e 4.6):

$$\eta = \frac{(M_g \times PCS_g) + (M_{fo} \times PCS_{fo}) + (M_c \times PCS_c)}{M_s \times PCS_s + M_l \times PCS_l - Q_c} \quad (4.5)$$

$$Q_c (kJ) = Q_{da} + Q_{dc} \quad (4.6)$$

em que M_g , M_{fo} , M_c , são respetivamente a massa de gás, fase orgânica e carvão (produtos obtidos, calculados através dos rendimentos do processo), em kg; PCS_g , PCS_{fo} e PCS_c , o poder calorífico superior em base tal , em kJ/kg e M_s e M_l são as massas de matéria prima sólida ou semi-sólida e líquida introduzidas no vaso reacional, em kg; PCS_s e PCS_l o poder calorífico superior em base tal e qual dessa mesma matéria, em kJ/kg; Q_c é a energia consumida no processo em kJ; Q_{da} a energia necessária para a destilação da água contida na matéria sólida ou semi-sólida (equação 3.2 do capítulo 3) em kJ e Q_{dc} a energia necessária para a destilação do combustível (equação 4.1), em kJ.

Ao parâmetro de energia consumida (Q_c) foram ainda adicionadas perdas térmicas estimadas do processo decorrentes das condições de ensaio (5%), gastos na conversão da matéria inicial através do processo, de 0,47 MJ/kg, (valor adaptado do processo de conversão pirolítica proposto por Ábrego e colaboradores (Ábrego, Plaza, Luño, Atienza-Martínez, & Gea, 2018) e gastos no aquecimento do sólido de acordo com o proposto por Collazo e colaboradores, considerando um calor específico médio da matéria sólida, $c_{pms} = 3,525$ MJ/kg (Collazo, Pazó, Granada, Saavedra, & Eguía, 2012).

4.3 Resultados e Discussão

Neste trabalho propõe-se uma nova metodologia de fracionamento que envolve o aquecimento de uma matriz que contém água, componentes orgânicos e componentes inorgânicos (as lamas de

hidrocarbonetos), na presença de um líquido com ponto de ebulição superior ao da água, imiscível ou pouco miscível neste solvente e que contenha uma fração significativa de componentes destiláveis a temperaturas na gama de 100 °C a 300 °C (gasolina, diesel, bio-óleos de pirólise ou suas frações). O processo pode ou não ocorrer na presença de uma matriz não volátil, como a biomassa lenhocelulósica, que atua como agregadora dos componentes mais pesados (Figura 4.5). Esta metodologia foi designada por destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH) pois envolve a destilação dos líquidos voláteis, enquanto no vaso reacional ocorre em simultâneo a decomposição e reorganização dos componentes não voláteis na presença de água, a temperaturas entre 200 e 300 °C, um processo geralmente designado como carbonização hidrotérmica.



Figura 4.5 - Lamas de tratamento de fuel (SLOP) - LH7 (1) e biomassa de pinho (2), utilizadas como produtos de base na DS-CH

A presença da matriz não volátil (no caso deste trabalho, biomassa lenhocelulósica) funciona como um elemento que promove a adsorção de componentes mais pesados e constitui também um material suplementar que durante o processo vai ser convertido numa estrutura carbonosa com alguma porosidade. No caso das lamas de hidrocarbonetos esta matriz lenhocelulósica constitui um suporte para a deposição dos componentes mais pesados como os alcatrões e asfaltenos, reduzindo assim a sua disponibilidade para atuar como agentes emulsificantes dos óleos e fase aquosa presentes nas lamas. No caso de emulsões com elevados teores de cinzas como é o caso das lamas de hidrocarbonetos a adição de uma matriz não volátil com um menor teor de cinzas pode também contribuir para a diluição desta fração mineral, permitindo assim obter um carvão com maior poder calorífico e com melhor qualidade como combustível.

A matriz não volátil também pode sofrer processos de decomposição e reorganização contribuindo para a formação de produtos gasosos e líquidos.

A presença de um líquido apolar que destile a temperaturas na gama de 100 °C a 300 °C, numa razão mássica suficiente para produzir uma corrente de vapor consistente, permite promover a destilação dos componentes voláteis das lamas e da biomassa, incluindo a água contida nestas matrizes

através de um processo de arrastamento de vapor, no qual o líquido mais volátil e abundante arrasta componentes voláteis ou semi-voláteis da lama e da biomassa, favorecendo a sua recolha.

A temperatura máxima atingida durante o processo é a temperatura máxima atingida durante a destilação deste líquido, ou seja, a temperatura de destilação dos seus componentes menos voláteis. Durante a destilação as temperaturas atingidas no vaso reacional permitem a ocorrência de uma série de reações de decomposição e recombinação dos materiais iniciais, de forma a obter no final do processo um carvão residual. Por outro lado, tratando-se de um líquido imiscível com água e menos denso que este solvente, a sua presença representa uma barreira à difusão do vapor de água para a fase de vapor e o exterior da zona aquecida pelo que a volatilização da água ocorre de forma progressiva, o que permite que algum vapor de água permaneça em contacto com os componentes não voláteis da mistura e em particular com a matriz lenhocelulósica a temperaturas bastante superiores a 100 °C. Este vapor sobreaquecido pode atuar como um agente oxidante suave, promovendo reações que não ocorreriam se a mesma mistura fosse apenas aquecida sem adição do líquido apolar, ou seja em condições típicas de carbonização.

Nestas condições os componentes não voláteis da mistura inicial são decompostos e reorganizados através de reações termoquímicas que favorecem a eliminação de grupos funcionais com oxigénio, azoto ou enxofre, que têm ligações mais polares que as ligações carbono-carbono.

Como resultado destes processos, obtém-se um resíduo carbonoso com características distintas dos materiais de partida, duas fases líquidas (uma orgânica e outra aquosa) e uma fase gasosa. Os componentes não voláteis das lamas concentram-se no produto sólido após sofrer o processo de DS-CH.

Os produtos orgânicos voláteis ou semi-voláteis das lamas e da biomassa incluindo a maior parte da água presente nestes materiais serão co-destilados com o líquido adicionado à mistura e ficarão distribuídos pelas fases orgânica e aquosa de acordo com sua estrutura e polaridade.

Os líquidos combustíveis foram selecionados por apresentarem gamas de destilação com temperaturas superiores a 150 °C, de forma a garantir a co-destilação da água presente nos materiais de partida e a sua exposição a temperaturas suficientemente elevadas para assegurarem algum grau de decomposição termoquímica. A utilização de solventes puros foi considerada uma solução sustentável dado o seu custo elevado pelo que se selecionaram dois combustíveis fósseis (a gasolina e o gasóleo), cujo preço é inferior à da maior parte dos solventes com ponto de ebulição superior a 150 °C. Por outro lado, efetuaram-se também ensaios com destilados de bio-óleo da pirólise de lípidos e bio-óleo de pinho bruto, de forma a explorar alternativas que não envolvam combustíveis fósseis. Estes dois líquidos constituem biocombustíveis obtidos por uma tecnologia de conversão termoquímica avançada, que se posicionam como futuras alternativas aos combustíveis fósseis para os transportes.

Para além de atuarem como agentes promotores do arrastamento da fase de vapor, a função destes líquidos no processo é a de atuarem como solventes para os componentes destilados a partir das lamas e da biomassa, após a respetiva condensação. Em todos os ensaios realizados foram assim

obtidos produtos gasosos, produtos líquidos (fase orgânica e fase aquosa) e produtos sólidos, como se pode observar na Figura 4.6.



Figura 4.6: Produtos obtidos por DS-CH

Legenda: 1 – fase orgânica; 2 – fase aquosa; 3 – fase carbonosa.

O desenvolvimento e proposta desta metodologia foi suportado através da realização de uma série de 12 ensaios envolvendo 3 lamas de hidrocarbonetos, uma biomassa lenhocelulósica residual, e 5 líquidos combustíveis, combinados de diferentes formas.

Numa primeira etapa testou-se a DS-CH de uma mistura de biomassa de pinho e lama LH7 (10:1), utilizando como líquidos de arrastamento: gasolina, gasóleo, destilados de 2 bio-óleos de pirólise de lípidos e um bio-óleo bruto resultante da pirólise de madeira de pinho.

De seguida, testaram-se misturas de biomassa de pinho com outras lamas (LH3 e LH4), utilizando como líquido de arrastamento gasóleo de forma a avaliar o efeito da natureza da lama de hidrocarbonetos no processo.

Realizaram-se também ensaios de avaliação do comportamento das lamas isoladas (LH3, LH4 e LH7) em co-distilação apenas com gasóleo de forma a avaliar a influência da biomassa no processo proposto.

Por fim realizaram-se dois ensaios com o objetivo de representarem condições de comparação sem a presença de lamas nomeadamente a DS-CH de biomassa de pinho utilizando como líquido de arrastamento gasóleo ou a mistura de gasóleo e bio-óleo de pinho (1:1).

4.3.1 Caracterização das matérias-primas

A caracterização dos materiais utilizados na DS-CH envolveu a determinação do teor de água, conteúdo de hidrocarbonetos voláteis e não voláteis, teor de sólidos e teor de cinzas. A composição elementar e os valores caloríficos também foram determinados, e os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Caracterização das matérias-primas sólidas e semi-sólidas utilizadas nos ensaios de DS-CH e não caracterizadas anteriormente.

Características	Biomassa	LH7	Biomassa + LH7 (10:1)	Biomassa + LH3 (10:1)	Biomassa + LH4 (10:1)
Teor de humidade* (% m/m, tq)	10,7 ± 0,2	8,7 ± 1,0	9,2 ± 0,2	16,4	17,3
Teor de hidrocarbonetos voláteis (% m/m, tq)	n.d	6,7 ± 2,2	1,1 ± 0,2	0,0	0,0
Teor de hidrocarbonetos não voláteis (% m/m, tq)	73,8 ± 1,2	45,6 ± 0,3	74,9 ± 0,1	69,0	68,2
Teor de sólidos (% m/m, tq)	16,6 ± 1,3	39,0 ± 1,0	14,8 ± 0,1	15,6	15,5
Teor de cinzas (% m/m, tq)	3,7 ± 0,7	29,2 ± 0,1	5,9 ± 0,5	3,8	3,8
Teor de cinzas (% m/m, bs)	4,1 ± 0,7	32,0 ± 0,1	6,4 ± 0,1	5,3	6,2
C (% bs)	45,9	47,9	46,3	47,2	46,1
H (% bs)	6,0	6,8	6,2	6,3	6,1
N (% bs)	0,7	0,1	0,5	0,8	0,9
S (% bs)	0,0	6,4	4,4	0,1	0,2
O (% bs)	43,3	6,8	36,1	40,3	40,4
C (% bssc)	47,9	70,5	49,5	50,0	49,5
H (% bssc)	6,3	10	6,6	6,7	6,6
N (% bssc)	0,7	0,1	0,5	0,9	1,0
S (% bssc)	0,0	9,4	4,7	0,1	0,3
O (% bssc)	45,1	10	38,7	42,2	42,6
Poder Calorífico Superior (MJ/kg, bs)	17,93	23,92	18,31	18,8	18,4
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg, bs)	16,64	22,45	16,97	17,5	17,5

A lama oleosa apresenta um alto teor de hidrocarbonetos voláteis e não voláteis (45,6% m/m, tq) e um poder calorífico superior à biomassa de pinho, características que são típicas deste tipo de lamas (Al-Futaisi et al., 2007; Prithiraj & Kauchali, 2017) e motiva o interesse na sua valorização energética. No entanto, o seu elevado teor de cinzas pode causar problemas de formação de escórias e incrustações nas caldeiras, bem como perda de eficiência por perda de calor em grandes quantidades de cinzas residuais (Furimsky, 1999). A dispersão destas lamas sobre um combustível com um teor de cinzas mais reduzido, como a biomassa de pinho, pode ser uma estratégia para recuperar o seu conteúdo de carbono, reduzindo o impacto negativo de seu alto teor de cinzas (Deng et al., 2016). No entanto, o uso direto desta lama como um aditivo em *pellets* é limitado por sua alta viscosidade (Al-Futaisi et al., 2007), que dificulta uma distribuição homogênea sobre a biomassa e pela presença de componentes voláteis perigosos (6,5% em peso), que aumentam o risco durante a peletização. Como pode ser visto na Tabela 4.3, a fortificação de biomassa com 10% de lama LH7, produziu um ligeiro aumento no poder calorífico inferior (de 16,64 MJ/kg para 16,97 MJ/kg), mas em contrapartida causou um aumento de 2,3% do teor de cinzas. A adição das lamas LH3 e LH4 à biomassa tem um efeito semelhante pois a fortificação de biomassa com lama LH3 produz um aumento de 0,88 MJ/kg no PCI e um acréscimo de

1,12% no teor de cinzas enquanto no caso da fortificação com lama LH4 esses incrementos são de 0,47 MJ/kg para o PCI e de 2,01% para o teor de cinzas.

Tal como efetuado no capítulo anterior para as restantes lamas foi determinada a composição mineral das matérias-primas utilizadas pela primeira vez neste capítulo (biomassa de pinho e lama LH7) apresentando-se os resultados na Tabela 4.4. Os valores de referência que se encontram nas colunas seguintes à biomassa e lama oleosa foram retirados das normas relativas à qualidade da biomassa para produção de *pellets* industriais (EN ISO 17225-2:2014, 2014) e aos resíduos não perigosos sólidos para deposição em aterro (Decreto-Lei n.º 152/2002, 2002). Relativamente ao cobre, cádmio e níquel, os valores das lamas estão fora dos limites, o que significa que não podem ser depositadas tal qual se apresentam. Este facto também justifica uma abordagem e tratamento que potencie a sua valorização, uma vez que estas lamas necessitam um pré-tratamento ou mistura com outros resíduos para que possam ser depositadas em aterro.

Tabela 4.4: Análise por XRF da matéria prima e sua comparação com os valores de referência para biomassa e resíduos para aterro, metais expressos em mg/kg, tq.

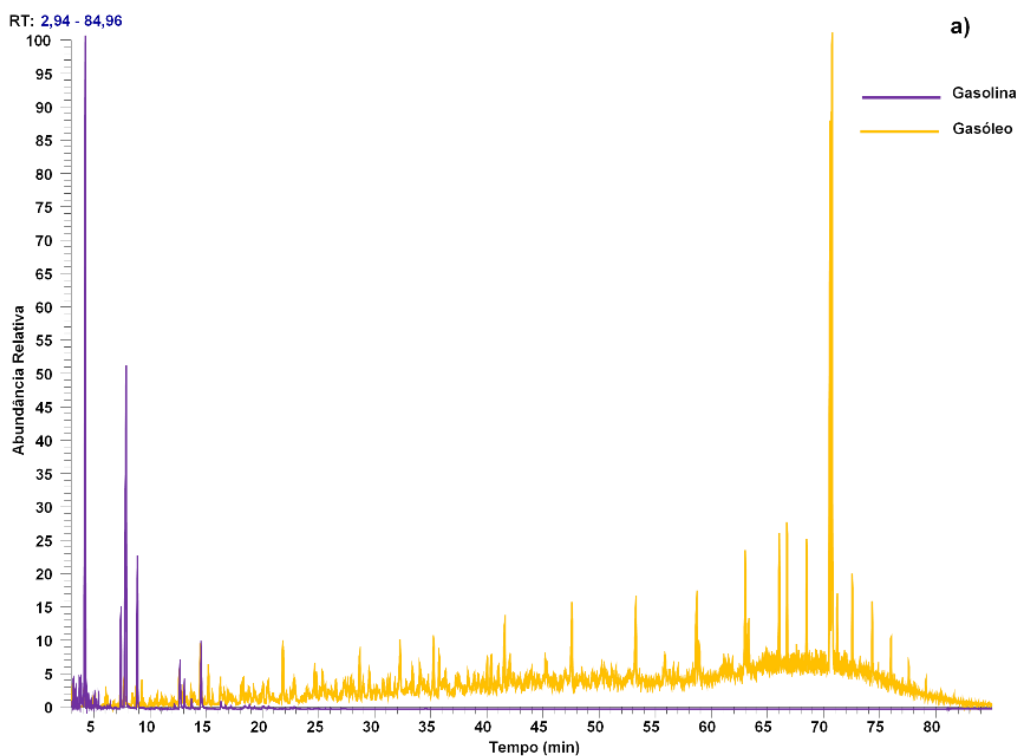
Metais (ppm)	Biomassa	Valores de Referência para Biomassa ⁽¹⁾	LH7	Valores de Referência para Resíduos Sólidos ⁽²⁾	Biomassa + LH7
Ca	23740,8	-	46882,0	-	28252,8
Si	5113,3	-	7790,8	-	4132,4
K	3906,4	-	2453,9	-	4773,5
S	1882,9	-	49898,4	-	10399,9
Cl	1770,1	-	22175,5	-	6664,9
Fe	315,8	-	33782,7	-	8516,3
P	293,0	-	2355,9	-	905,7
Sc	101,8	-	214,6	-	96,1
Ti	55,9	-	2958,7	-	898,2
Zn	32,2	≤ 200	8192,1	75000	1613,9
Cu	21,9	≤ 20	1196,6	60000	387,0
Cd	19,6	≤ 1	11,5	1000	23,1
Zr	11,8	-	37,5	-	12,6
Rb	10,1	-	10,6	-	7,5
Nb	10,1	-	4,0	-	11,1
Sn	9,3	-	72,0	-	16,4
Sr	8,6	-	271,8	-	54,3
Mo	7,7	-	174,3	-	30,7
Ba	-	-	1974,2	-	84,4
V	-	-	1814,7	-	552,2
Mn	-	-	517,2	-	39,7
Cr	-	≤ 15	473,4	50000	123,4
Ni	-	-	415,1	50000	85,5
Pb	-	≤ 20	296,2	50000	38,7

⁽¹⁾EN ISO 17225-2:2014; ⁽²⁾ Tabela n.º2 do Decreto-lei n.º 152 de 2002

Por outro lado, como foi verificado anteriormente, o seu potencial energético é elevado e justifica um estudo aprofundado sobre o tratamento mais apropriado e eficiente para este tipo de resíduos. Os valores mais significativos de metais encontrados na biomassa são o cálcio, o silício, o potássio, o ferro e o fósforo, que são compostos habituais encontrados na forma de óxidos nas cinzas de biomassa (Bach & Skreiberg, 2016). Relativamente à composição da lama LH7 o elemento predominante é o enxofre e o ferro, como seria de esperar uma vez que são lamas de limpeza de tanques de petróleo e a sua composição é muito variada, não só pela natureza do petróleo como também pela adição de produtos e solventes necessários para a remoção dos resíduos nos tanques (Fahim, A. Moahmed; Al-Sahhaf, Taher A.; Elkilani, 2010).

Os perfis cromatográficos dos líquidos de arrastamento utilizados nos ensaios apresentam-se na Figura 4.7, para a gasolina, gasóleo e destilados dos bio-óleos da pirólise de lípidos. O bio-óleo bruto resultante da pirólise de biomassa de pinho é demasiado polar para ser analisado sem derivatização pelo que não foi incluído nesta caracterização.

Os perfis obtidos ilustram a muito mais restrita gama de destilação da gasolina relativamente ao gasóleo e demonstram como a composição dos destilados de bio-óleo da pirólise de lípidos abrange uma gama de compostos comparável com o gasóleo, mas apresenta concentrações mais elevadas de componentes de baixo peso molecular, à semelhança da gasolina, ou seja, constituem líquidos de arrastamento com características mistas relativamente à gasolina e ao gasóleo.



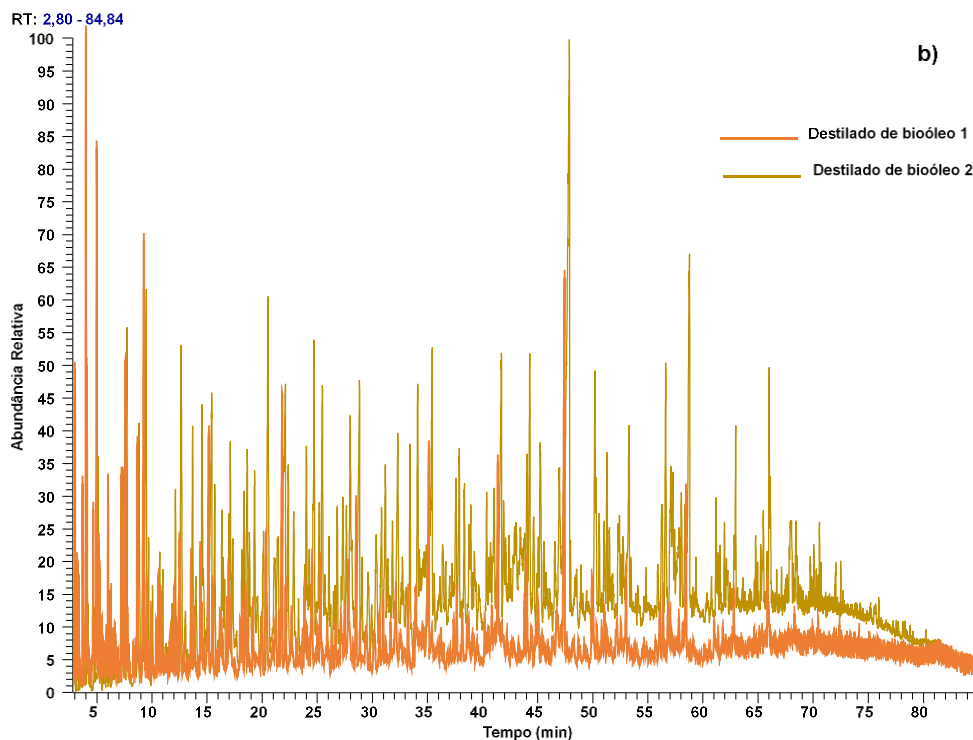


Figura 4.7: Perfis cromatográficos dos extratos dos combustíveis utilizados no processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica: a) gasolina e gasóleo; b) destilados de bio-óleo de pirólise de lípidos (1 e 2)

Estas diferentes distribuições de componentes com diferentes números de carbono podem ser observadas na Figura 4.8, que evidenciam a predominância de componentes com menos de 10 carbonos para a gasolina e uma distribuição de componentes de maior peso molecular para o gasóleo. Os componentes com maior concentração que se situam nos tempos de retenção dos hidrocarbonetos C20 a C22 correspondem na realidade aos ésteres metílicos componentes do biodiesel utilizado na fortificação do gasóleo.

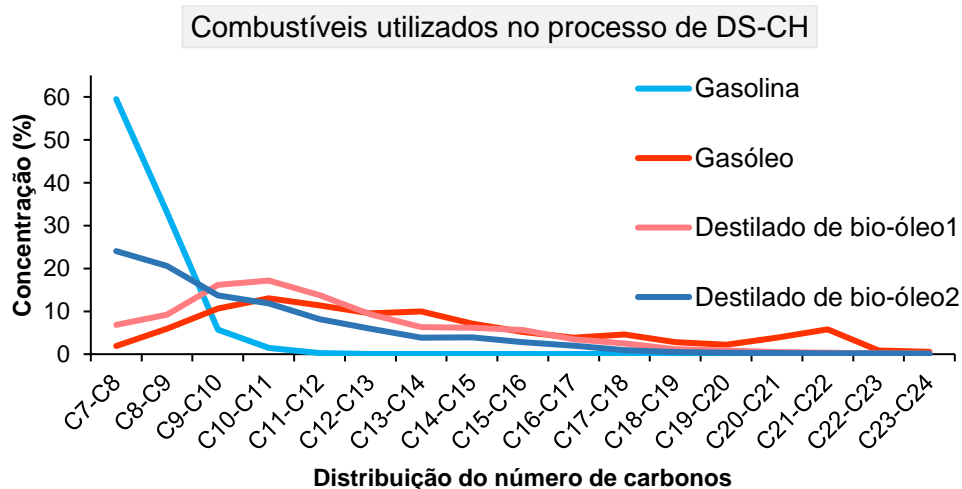


Figura 4.8: Distribuição do número de carbonos dos extratos dos combustíveis usados no processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica

A composição dos destilados de bio-óleo da pirólise de lípidos depende naturalmente das condições de pirólise utilizadas. Assim o destilado de bio-óleo 1 apresenta uma distribuição mais próxima do gasóleo, o que significa que o correspondente bio-óleo deve ter sido obtido em condições de pirólise mais moderadas (menor temperatura e tempo de reação), enquanto o destilado de bio-óleo 2 apresenta concentrações mais elevadas de compostos com menos de 10 carbonos (à semelhança da gasolina) mas contém também concentrações relevantes de compostos com tempos de retenção equivalentes aos hidrocarbonetos de C10 a C18.

Apesar de a análise da composição dos destilados de bio-óleo de pirólise ser efetuada por comparação dos tempos de retenção dos componentes individuais com uma série homologa de alcanos os compostos contabilizados em cada intervalo podem ter efetivamente o mesmo número de carbonos que os alcanos correspondentes a esse intervalo ou ter um número de carbonos próximo (1 ou 2 carbonos de diferença), mas apresentam o mesmo tempo de retenção por razões de ordem estrutural.

4.3.2 Processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica – rendimento de produtos obtidos

A DS-CH de biomassa lenhocelulósica (resíduos de biomassa de pinheiro) fortificada com 10% (m/m) de uma lama oleosa com elevado teor de hidrocarbonetos, na presença de um líquido combustível deu origem a produtos sólidos, líquidos e gasosos, homogêneos, com rendimentos mássicos que são influenciados pela composição e gama de destilação do líquido combustível utilizado (Figuras 4.9 a 4.13).

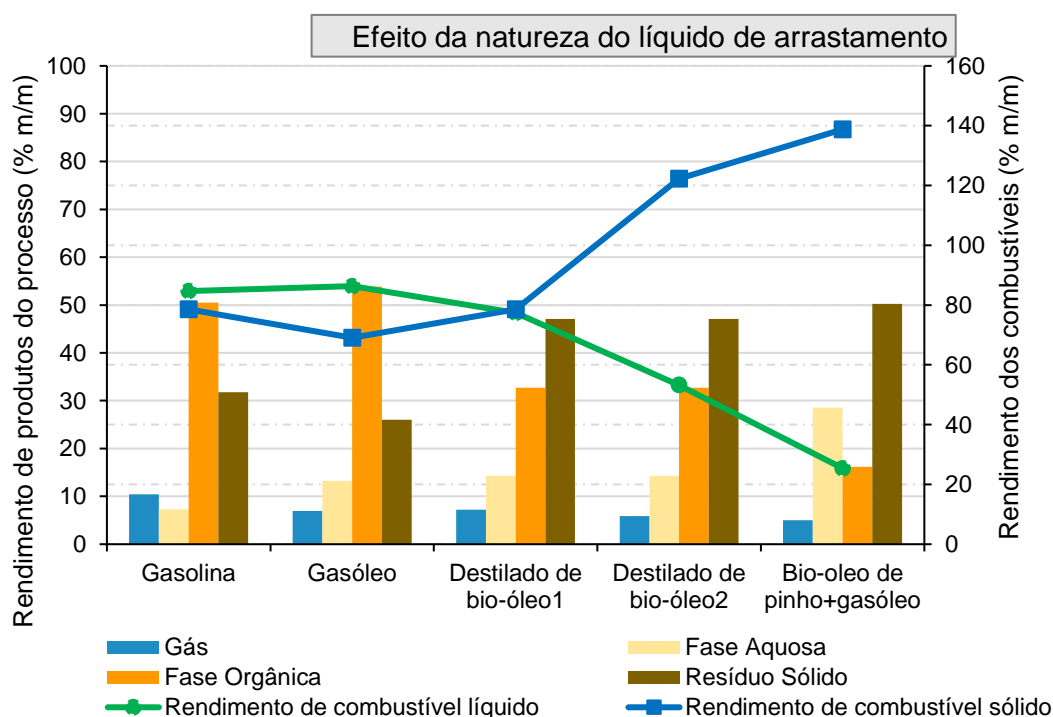


Figura 4.9: Rendimentos da DS-CH de misturas biomassa com lama LH7 (10:1) na presença de diferentes líquidos combustíveis: a) gasolina, b) gasóleo, c) destilados de 2 bio-óleos da pirólise de lípidos e d) bio-óleo de pinho bruto + gasóleo (1:1)

Os principais produtos obtidos no processo de DS-CH foram líquidos orgânicos, com rendimentos que oscilaram entre 16,2% e 53,8% e produtos sólidos cujos rendimentos variaram entre 26,0% e 50,3%.

Quando o líquido combustível utilizado foi gasolina, gasóleo ou o destilado do bio-óleo 1 (pirólise de lípidos), os líquidos orgânicos apresentaram rendimentos superiores a 47%, o que era expectável tendo em conta que estes líquidos estão presente numa quantidade significativa (100 mL/50g da mistura de biomassa + lamas oleosas) e são constituídos predominantemente por compostos que destilam a temperaturas inferiores a 250 °C. Na presença de gasóleo foram recuperados mais produtos líquidos do que na presença de gasolina o que é consistente com as gamas de destilação destes dois líquidos.

O rendimento de combustível líquido representa o volume de fase orgânica relativamente à quantidade de líquido combustível adicionado (g de líquidos orgânicos/100g de líquido combustível adicionado) e oscilou entre 77,4 e 86,3% para estes três líquidos o que indica que uma fração do líquido combustível adicionado pode ser volatilizada encontrando-se nos produtos gasosos ou retida nos produtos carbonosos por reação ou adsorção.

Quando o líquido combustível utilizado foi gasolina, gasóleo ou o destilado do bio-óleo 1 (pirólise de lípidos), o rendimento de resíduo sólido variou entre 26 e 31,8%, valores ligeiramente inferiores à proporção de biomassa+lama na mistura inicial que foi de cerca de 33%. Esta observação indica que os materiais sólidos adicionados não sofrem uma degradação termoquímica muito extensa para originar produtos líquidos ou gasosos. No entanto a perda de massa desta fração sólida não se pode justificar apenas com a perda de água (9,2% da massa inicial de biomassa+lama) e evidencia alguma decomposição e reorganização desta matriz sólida, com produção de componentes orgânicos voláteis, posteriormente recuperados nas fases líquidas e gasosa.

O rendimento de combustível sólido representa a fração de carvão obtida relativamente à massa de biomassa e/ou lama adicionada e para estes 3 líquidos de arrastamento considerados variou entre 69,1 e 78,6%.

No entanto quando o líquido combustível utilizado foi o destilado de bio-óleo 1 (pirólise de lípidos) ou o bio-óleo bruto da pirólise de biomassa de pinho, verificou-se um decréscimo acentuado do rendimento de fase orgânica (<33%) e do rendimento de combustível líquido (<54%) acompanhado de um aumento proporcional do rendimento de resíduo sólido (>47%) e do rendimento de combustível sólido (>122%). De realçar os valores superiores a 100% de rendimento de combustível sólido que só são possíveis se uma fração significativa do líquido de arrastamento reagir com a matriz carbonosa. Este comportamento não é surpreendente em bio-óleos de pirólise e correspondentes destilados pois uma das suas características típicas é a presença de compostos insaturados e oxigenados, com alguma tendência para reagir entre si ou com outras moléculas, mesmo à temperatura ambiente (K. H. Kim et al., 2013).

Em particular no caso do bio-óleo da pirólise de biomassa de pinho, observou-se um rendimento elevado de fase aquosa (28,6%) que evidencia a destilação de muitos compostos orgânicos polares,

bem como um rendimento elevado de produtos sólidos (50,3%), muito superior aos 33% de sólidos iniciais e que só é possível através de reações de componentes do bio-óleo com a matriz carbonosa.

O rendimento de produtos gasosos foi superior na presença de gasolina, seguindo-se o gasóleo e os destilados de bio-óleo da pirólise de lípidos e por fim a mistura de 50% de bio-óleo de pirólise de pinho + 50% gasóleo. Assim verifica-se que o rendimento de gases parece estar mais correlacionado com a volatilidade do líquido combustível do que com a temperatura máxima atingida durante o processo. Este comportamento indica que os componentes gasosos deverão resultar prioritariamente da volatilização dos líquidos combustíveis adicionados e em menor proporção da eventual decomposição de componentes da lama ou biomassa, o que é expectável pois as temperaturas atingidas durante o processo de DS-CH não são suficientes para provocar uma quebra extensa de ligações entre átomos de carbono (García-Pérez et al., 2002).

O rendimento de fase aquosa foi sempre superior ao valor de humidade na mistura inicial (3,1%) o que demonstra que é eliminada uma parte substancial da água de solvatação das biomoléculas componentes do material lenhocelulósico (água ligada através de pontes de hidrogénio) (Roderick, Berry, & Roderick, 2005) e que quando o líquido de arrastamento contém compostos orgânicos voláteis com alguma polaridade (como é o caso dos bio-óleos de pirólise) (Bridgwater, Meier, & Radlein, 1999) (Stedile, Ender, Meier, Simionatto, & Wiggers, 2015), estes podem ser recuperados na fase aquosa.

A decomposição parcial da biomassa lenhocelulósica pode conduzir à libertação de açúcares e de compostos fenólicos que também tenderão a dissolver-se na água presente no vaso reacional. No entanto, só os componentes voláteis como os compostos fenólicos poderão ser recuperados na fase aquosa, enquanto os componentes menos voláteis como os açúcares tenderão a concentrar-se no vaso reacional podendo reagir com a matriz carbonosa (Makarfi Isa & Ganda, 2018).

Para avaliar de que forma a natureza da lama de hidrocarbonetos utilizada afeta o rendimento do processo e as características dos produtos obtidos realizaram-se ensaios com misturas da biomassa lenhocelulósica e duas outras lamas de hidrocarbonetos (LH3 e LH4), na mesma proporção biomassa:lama (10:1) e utilizando gasóleo como líquido de arrastamento. Efetuou-se ainda um ensaio apenas com a biomassa lenhocelulósica e o gasóleo, que funciona como um branco, relativamente à presença da lama. A relação entre o líquido de arrastamento e os materiais sólidos (biomassa ou biomassa+lama) foi sempre de 100 mL de líquido de arrastamento / 50 g de materiais sólidos.

Como se pode observar na Figura 4.10, a presença da lama e as características das diferentes lamas utilizadas influenciam de forma evidente os rendimentos dos vários produtos da DS-CH de misturas de biomassa com lamas de hidrocarbonetos. As lamas LH3 e LH4 apresentam um maior teor de humidade, mas um menor teor de enxofre quando comparadas com a lama LH7, características que se refletem na composição das respetivas misturas com biomassa (Tabela 4.1).

Podemos também observar que o rendimento de produtos sólidos aumenta segundo a ordem LH7<LH4<LH3 (69,1 a 151,8%), sendo apenas no caso da lama LH7 inferior ao valor da biomassa sem lama (100% Biomassa: 121,2%), enquanto o rendimento de fase orgânica varia de forma inversa LH7>LH4>LH3 (86,3 a 35,6%), sendo para a lama LH7 superior ao valor da biomassa sem lama (100%

Biomassa: 63%). A presença de biomassa lenhocelulósica tem sido associada à obtenção de produtos sólidos em processo termoquímicos envolvendo lamas oleosas. No processo de co-pirólise de lama oleosa e palha de arroz, verificou-se uma diminuição do rendimento da fase orgânica e um aumento dos rendimentos do resíduo sólido e fase gasosa, com o aumento da proporção de biomassa adicionada (B. Lin et al., 2018). A co-pirólise de resíduos de petróleo ou coque fluido e biomassa gerou mais produtos sólidos quando se aumentou a proporção da biomassa na mistura inicial (Q. Zhang et al., 2018). Também Hu e colaboradores observaram que a co-pirólise de biomassa de pinho e lama oleosa apresentou um rendimento de resíduo carbonoso superior à pirólise da lama oleosa sem aditivos (G. Hu et al., 2017).

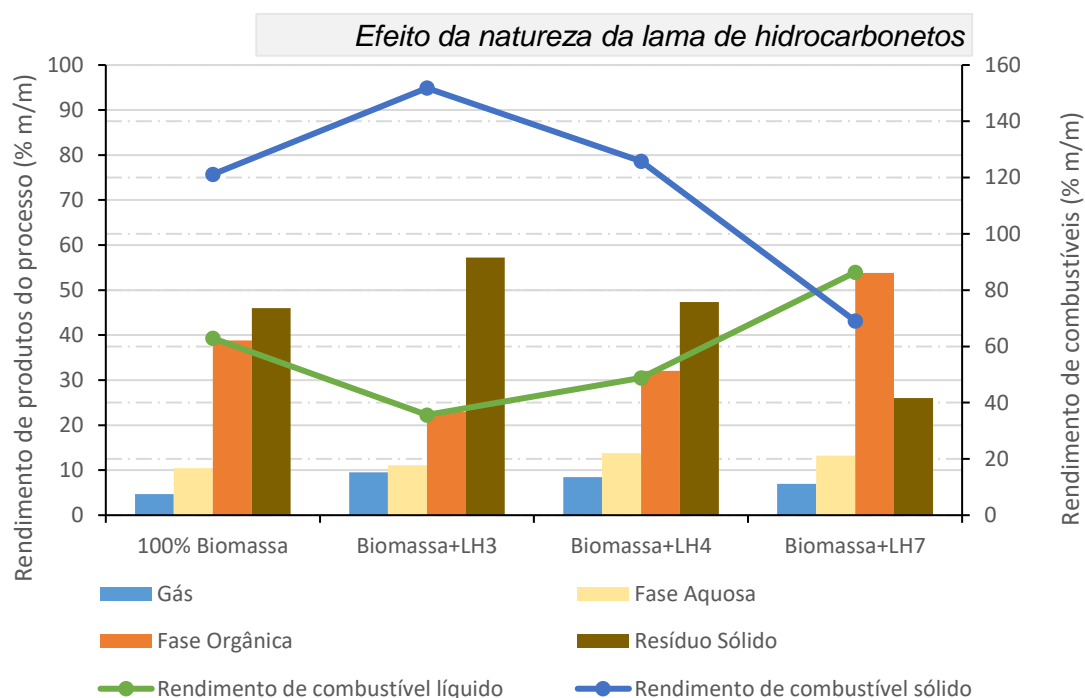


Figura 4.10: Rendimentos da DS-CH de biomassa e misturas de biomassa com diferentes lamas oleosas (LH7, LH3, LH4) na presença de gásleo

Nas condições estudadas neste trabalho utiliza-se uma gama de temperaturas inferior à pirólise pelo que não se favorece com a mesma intensidade a formação de gases e líquidos mas pode ocorrer a volatilização de componentes de menor peso molecular e pode ocorrer a decomposição parcial de moléculas mais pesadas. A biomassa fortificada com as lamas LH3 ou LH4 apresentou um maior rendimento de sólidos (47,4 e 57,2%) e menor rendimento de fase orgânica (22,2 e 30,4%) do que a biomassa sem aditivos, que apresentou 38,8% de fase orgânica e 46,0% de produtos sólidos, o que indica que os componentes da lama se fixaram prioritariamente na matriz carbonosa por reação ou adsorção.

Estas duas lamas apresentam um elevado teor de água (73,4 e 83,3%) que se refletiu no teor de humidade da mistura inicial quando comparada com a biomassa sem aditivos. No entanto, só para a mistura da lama LH4 com biomassa se obteve um rendimento de fase aquosa superior ao obtido com

a biomassa simples, pois alguma desta água está presente na fase gasosa sob a forma de vapor de água e pode ser consumida em reações com os materiais de partida. A mistura de biomassa com a lama LH7 apresentou teores de hidrocarbonetos voláteis e não voláteis superiores às misturas com as lamas LH3 e LH4 originando um maior rendimento de fase orgânica em detrimento do rendimento de resíduo sólido.

A presença das lamas contribuiu para aumentar o rendimento de produtos gasosos o que é expectável pois as lamas são fonte de vapor de água (LH3 e LH4) bem como de hidrocarbonetos voláteis e compostos sulfurados (LH7).

De uma forma geral, pode concluir-se que a presença das lamas se traduziu no aumento ou da fase orgânica ou dos produtos sólidos, ou seja no aumento dos produtos com propriedades combustíveis quando comparada com a DS-CH da biomassa sem aditivos.

Numa segunda etapa pretendeu-se também averiguar qual o papel da biomassa no processo, ou seja, qual o resultado da DS-CH das lamas na ausência de biomassa (Figura 4.11). De notar que nestes ensaios a quantidade de lama utilizada é muito superior pelo que se tem que considerar simultaneamente o efeito da ausência da biomassa e do aumento da proporção entre lama e líquido de arrastamento. Nestes ensaios sem biomassa utilizou-se uma razão de 150 mL de líquido de arrastamento por cada 150 g de lama adicionada, enquanto nos ensaios com biomassa foi necessário adicionar uma maior proporção de líquido de arrastamento pois uma parte deste líquido é adsorvido na própria biomassa, não sendo suficiente para atingir o nível da superfície da biomassa no vaso reacional.

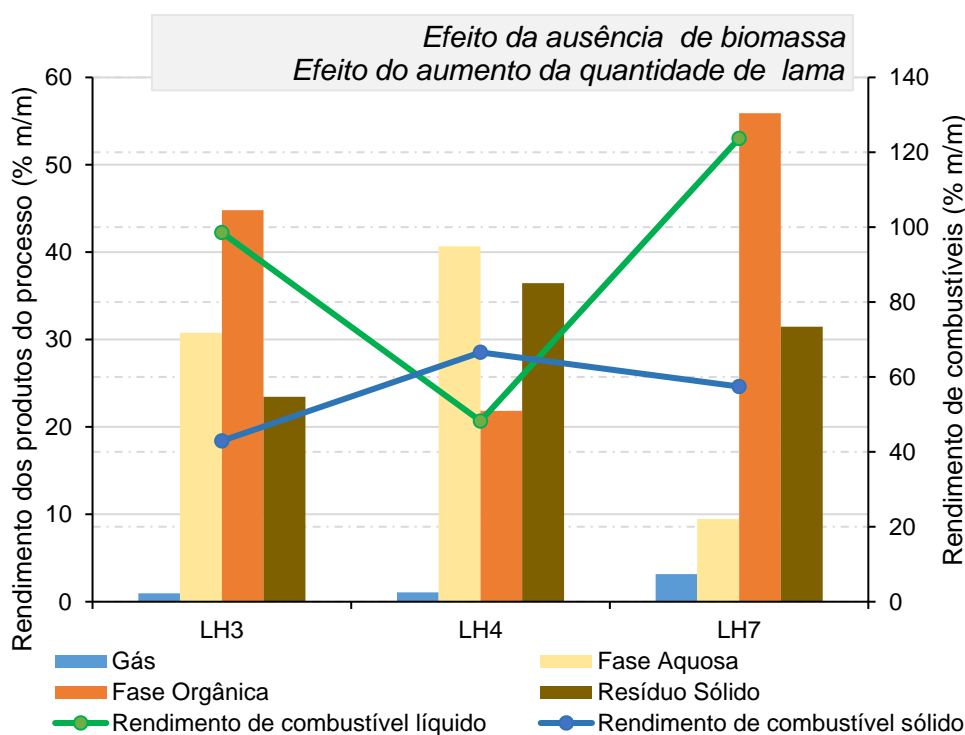


Figura 4.11: Rendimentos da DS-CH de diferentes lamas oleosas (LH7, LH3, LH4) na presença de gasóleo

Nos ensaios sem biomassa e com maior proporção lama:líquido de arrastamento, o rendimento dos vários produtos é, como seria de esperar, mais influenciado pelas características das lamas. Assim a fase aquosa obtida é proporcional ao teor de humidade das lamas utilizadas ($LH7 < LH3 < LH4$) e o rendimento de fase orgânica foi maior para as lamas com maior teor de hidrocarbonetos voláteis ($LH4 < LH3 < LH7$). No entanto neste parâmetro, bem como no rendimento de combustível líquido, que lhe está relacionado não se observa uma proporcionalidade direta entre o rendimento de produtos orgânicos destilados e o teor de hidrocarbonetos voláteis das lamas, pois o efeito de arrastamento de vapor do líquido combustível permite destilar componentes orgânicos com uma volatilidade média a baixa. A lama LH7 apresentou um teor de hidrocarbonetos voláteis de 6,7% e um rendimento de fase orgânica de 55,9% enquanto na lama LH3, cujo rendimento de fase orgânica foi de 44,8%, o teor de hidrocarbonetos voláteis foi apenas 0,4% (m/m, tq).

O rendimento de produtos sólidos e de combustível sólido depende da presença de compostos orgânicos de elevado peso molecular bem como da fração mineral. Nestes ensaios que utilizam quantidades significativas de lama não diluída com biomassa a fração mineral constituiu uma fração significativa dos materiais sólidos ou semi-sólidos iniciais e no caso destas lamas variou entre 16,4 e 32% numa base seca.

Assim, após eliminação da água esta fração concentrou-se nos produtos sólidos do processo e funcionou como uma matriz para o suporte e agregação para os produtos orgânicos mais pesados. Para além do peso molecular também a composição da fração orgânica das lamas pode favorecer a reação entre componentes para dar origem a compostos carbonosos sólidos. Assim, no caso das lamas estudadas obtiveram-se concentrações mais elevadas de sólidos para as lamas com maior teor de cinzas pelo que parece ser este um fator decisivo para a obtenção de produtos sólidos.

Como tanto a natureza das lamas como a presença ou ausência de biomassa influencia os rendimentos dos diversos produtos do processo comparam-se na Figura 4.12 os resultados obtidos com e sem biomassa para as diferentes lamas.

A diminuição do rendimento de líquido combustível nos ensaios com biomassa está relacionada com o facto de a biomassa e o correspondente carvão, serem matrizes mais apropriadas à adsorção deste líquido, do que as lamas ou os carvões derivados. Nos ensaios com biomassa o rendimento de combustível sólido foi sempre superior o que confirma o efeito da biomassa como agente promotor da formação de estruturas carbonosas.

De uma forma geral, podemos observar que os ensaios realizados a partir de misturas de biomassa e lamas originaram quantidades relativas de gases superiores aos ensaios realizados apenas com lamas enquanto os rendimentos dos restantes produtos variaram de forma distinta dependendo da lama em causa.

Efeito da adição de biomassa a diferentes lamas de hidrocarbonetos

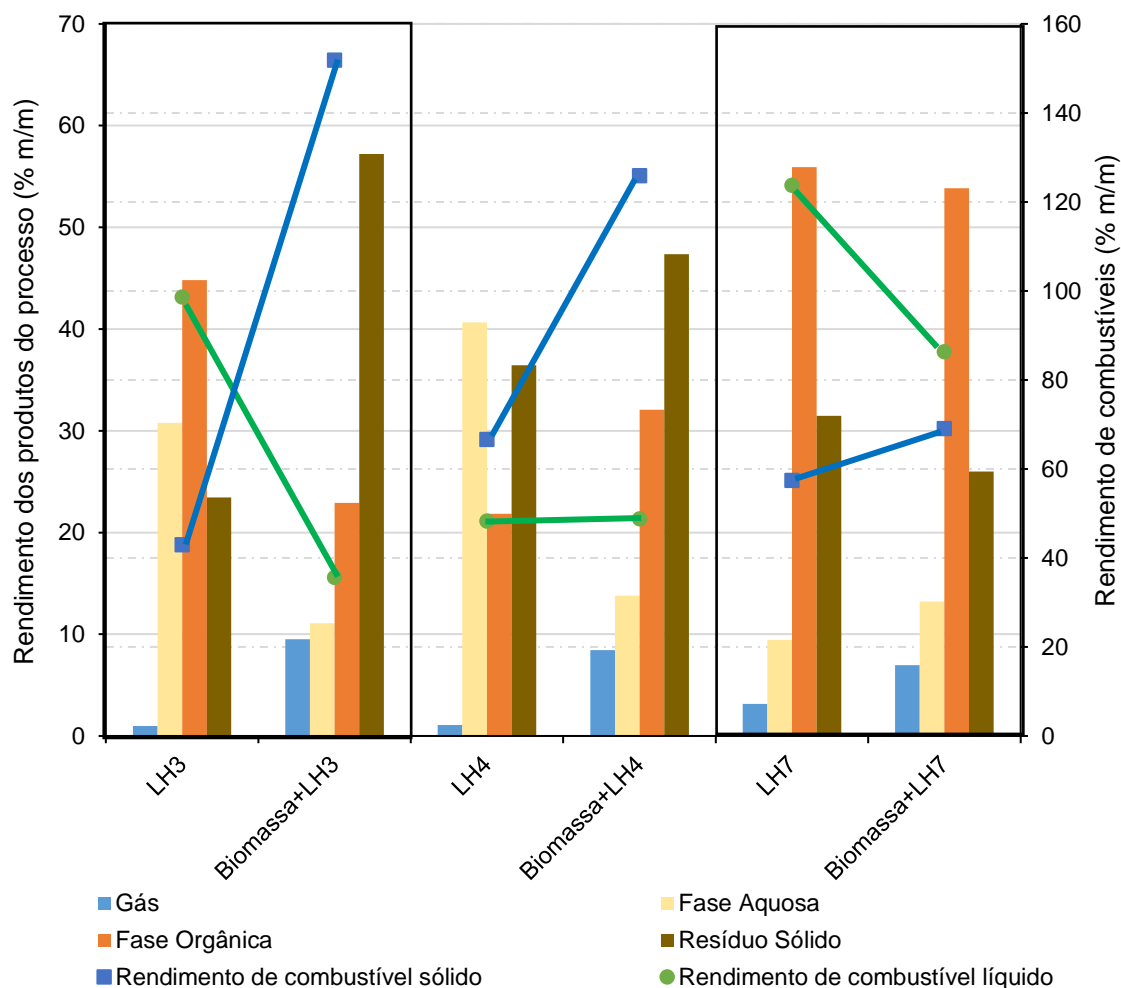


Figura 4.12: Comparação do efeito da biomassa no processo de DS-CH de diferentes tipos de lama

Quando a mistura de biomassa com lama LH7 foi submetida a DS-CH na presença de uma mistura de bio-óleo de pinho e gasóleo (1:1) obteve-se um elevado rendimento de sólidos, quando comparado com os ensaios realizados com os restantes líquidos de arrastamento (Figura 4.13). Assim realizou-se um ensaio de DS-CH com biomassa na presença de uma mistura de gasóleo e bio-óleo de pinho (1:1) com a finalidade de estabelecer uma comparação com a DS-CH da biomassa apenas com gasóleo e com a DS-CH da mistura de biomassa e lama LH7 com a mistura de gasóleo e bio-óleo de pinho (1:1), (Figura 4.13).

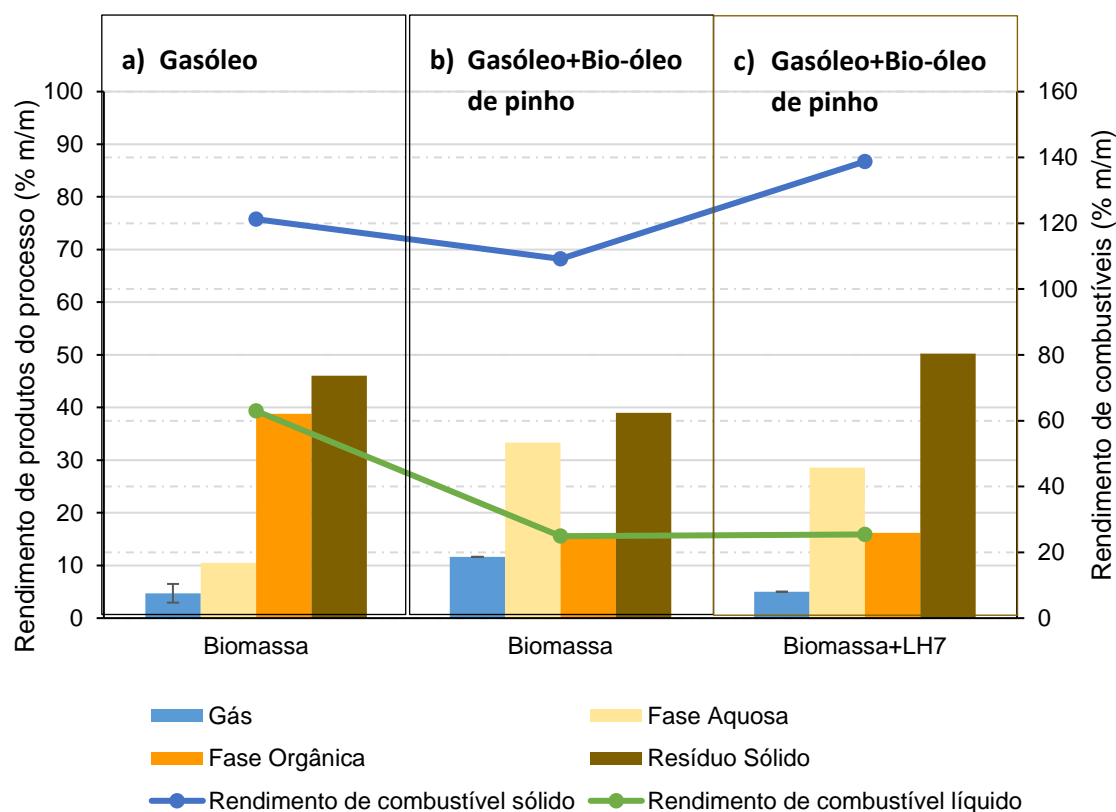


Figura 4.13: Comparação do rendimento de produtos da DS-CH de: a) biomassa com gasóleo, b) biomassa com bio-óleo de pinho + gasóleo (1:1) e c) biomassa + lama LH7 (10:1) com bio-óleo de pinho + gasóleo (1:1)

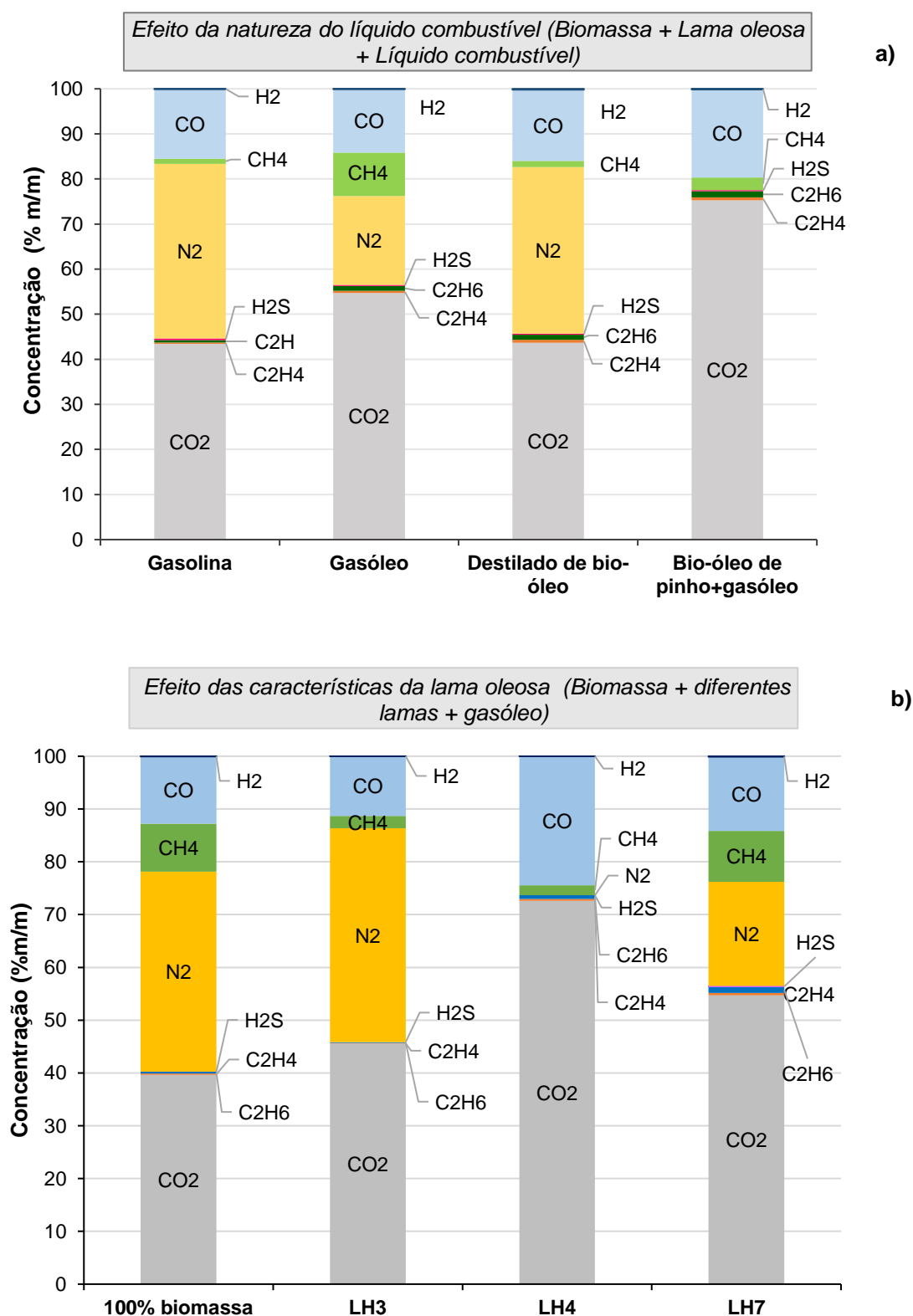
A presença do bio-óleo de pinho traduziu-se num aumento significativo da fase aquosa quer na DS-CH de biomassa simples (33,3%) quer na DS-CH de biomassa mais lama LH7 (28,6%) enquanto a DS-CH de biomassa com gasóleo apresentou um rendimento de fase aquosa de 10,5%.

Em contrapartida nos ensaios com 50% de gasóleo e 50% de bio-óleo de pinho o rendimento de fase orgânica foi menos de metade (~16%) do rendimento de fase orgânica no ensaio de biomassa com gasóleo (38,8%) o que indica que o gasóleo deu o principal contributo para a obtenção de fase orgânica nos ensaios realizados na presença de bio-óleo de pinho. Estes resultados parecem indicar que os componentes do bio-óleo de pinho se distribuíram essencialmente entre as fases gasosa e aquosa e contribuíram para a formação de produtos sólidos.

Assim ao contrário dos bio-óleos da pirólise de lípidos que contribuem para a formação de uma fase orgânica de forma comparável à gasolina e ao gasóleo o bio-óleo da pirólise de biomassa de pinho não parece ser um bio-líquido com interesse enquanto fonte de compostos orgânicos voláteis e apolares mas o processo de DS-CH pode ser equacionado como uma forma de melhoramento não catalítico deste bio-óleo, recuperando uma fração dos seus compostos de carbono sob a forma de carvões e eliminando a água e outros componentes polares presentes no bio-óleo por decantação da fase aquosa.

4.3.3 Caracterização dos produtos gasosos

Os produtos gasosos obtidos pelo processo de DS-CH, foram analisados e determinaram-se as concentrações dos seus principais componentes (Figura 4.14 – a); b) e c)).



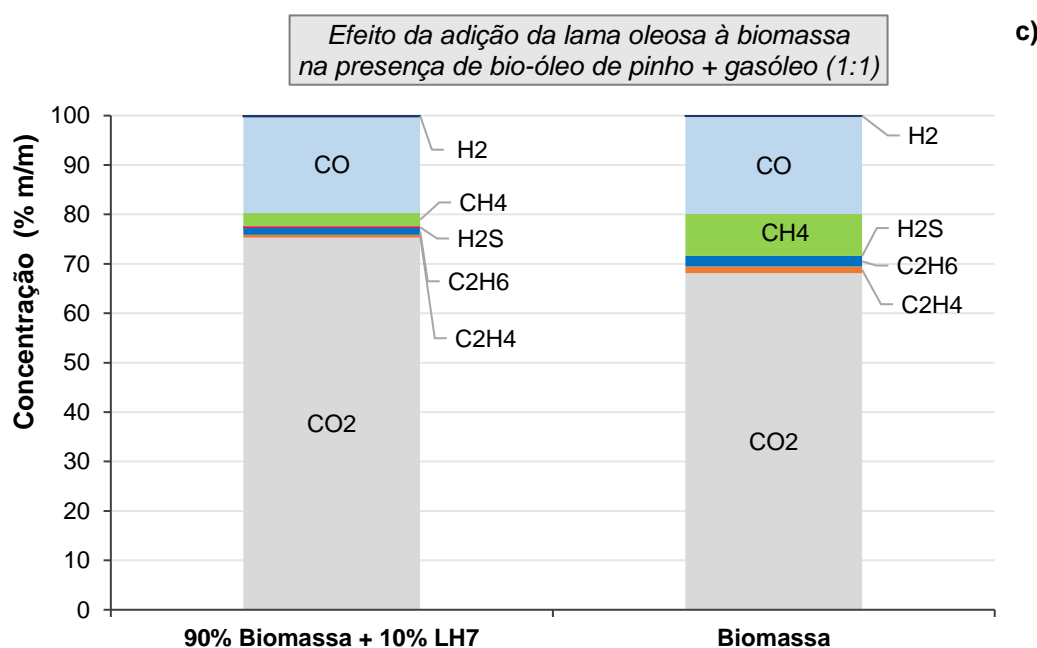


Figura 4.14: Efeito da adição de lama LH7 na composição dos produtos gasosos da DS-CH de: a) misturas de biomassa e lama LH7 na presença de diferentes líquidos combustíveis; b) biomassa e misturas de biomassa e diferentes lamas de hidrocarbonetos (LH7, LH3 e LH4) na presença de gasóleo e c) biomassa de pinho, na presença de gasóleo e bio-óleo de pinho

O CO₂ foi quase sempre o componente maioritário das fases gasosas analisadas, encontrando-se também concentrações relativamente elevadas de azoto (N₂), monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄). Encontraram-se também concentrações vestigiais de H₂, H₂S, C₂H₆, C₂H₄.

A concentração de dióxido de carbono foi particularmente elevada (> 70%) nos ensaios de biomassa ou mistura de biomassa com lama LH7, na presença de misturas de gasóleo e bio-óleo de pinho, o que pode dever-se à descarboxilação de ácidos orgânicos componentes abundantes em bio-óleos de pirólise de biomassa (Rezaei, Shafaghat, & Daud, 2014). No entanto, no ensaio de biomassa + lama LH4 na presença de gasóleo também se observou uma elevada concentração de CO₂ que pode resultar da composição desta lama ou ainda de se terem atingido temperaturas mais elevadas no vaso reacional durante o ensaio.

A biomassa é também uma fonte de compostos gasosos, quer por volatilização de água, quer por hidrólise e oxidação dos açúcares presentes na celulose e hemicelulose, e dos compostos fenólicos presentes na lenhina. Assim, de uma forma geral a biomassa originou um maior rendimento de gases do que os ensaios efetuados apenas com lamas e gasóleo, cujo rendimento de produtos gasosos foi tão baixo que não permitiu a análise da sua composição.

Portanto, os produtos da decomposição oxidativa da biomassa, nomeadamente CO₂ e CO, estão presentes em quantidades significativas nas fases gasosas, em todos os ensaios. Dada a baixa con-

centração de gases com poder calorífico a recuperação de calor desta fase gasosa é residual. Considerando apenas os gases detetados e quantificados, o poder calorífico superior de qualquer dos produtos gasosos obtidos foi calculado e situou-se na gama de 2,8 a 8,7 MJ/kg valores relativamente baixos por comparação por exemplo com gás natural (52,22 MJ/kg) (Boundy, Diegel, Wright, & Davis, 2011) ou gás de síntese (16,23 a 16,45 MJ/kg) (Hlavsová et al., 2014) mas que podem contribuir para as necessidades energéticas do processo.

A existência de sulfureto de hidrogénio verifica-se em todos os processos de DS-CH, sendo o valor mais elevado, aquele que se obteve com a mistura biomassa e LH7 na presença de gasolina (0,4% m/m), o que está de acordo com o teor de enxofre desta lama (6,7%), um pouco superior ao das restantes (0,8 a 2,4%). Relativamente ao teor de metano o valor mais elevado obteve-se através da carbonização da mistura biomassa e LH7 com gasóleo (9,7% m/m) e de 100% de biomassa com gasóleo (9,1% m/m) sendo o valor mais baixo o obtido com biomassa e LH7 e destilado de bio-óleo (1,4% m/m). A presença de maior quantidade de água no meio reacional e a temperatura máxima atingida no processo devem influenciar negativamente a concentração de metano pois favorecem a sua oxidação para produzir CO e CO₂.

O gás libertado sem a presença da lama LH7 e na presença de biomassa com bio-óleo de pinho e gasóleo, teve um aumento significativo no rendimento de metano que o torna como o gás de melhor poder calorífico (8,7 MJ/kg).

Na Tabela 4.5 podemos verificar os valores calculados do poder calorífico superior dos gases obtidos na DS-CH dos diversos produtos sólidos e semi-sólidos e na presença de diferentes combustíveis.

Tabela 4.5: Poder calorífico superior, calculado, dos gases obtidos por DS-CH

Gases obtidos por DS-CH	90%biomassa +10% LH7+gasolina	90%biomassa +10% LH7+gasóleo	90%biomassa+10% LH7+destilado de bio-óleo	90%biomassa+10% LH7+50%gasóleo +50%bio-óleo de pinho
PCS (MJ/kg)	2,8	7,8	3,6	4,8
Gases obtidos por DS-CH	90%biomassa +10% LH3+gasolina	90%bio-massa+10% LH4+gasolina	100%biomassa +50%gasóleo +50%bio-óleo de pinho	100%biomassa +gasóleo
PCS (MJ/kg)	4,3	4,1	8,7	6,7

4.3.4 Caracterização dos produtos líquidos

Os produtos líquidos do processo são duas fases imiscíveis, uma orgânica e uma aquosa, que se separaram facilmente por decantação (Figura 4.15).

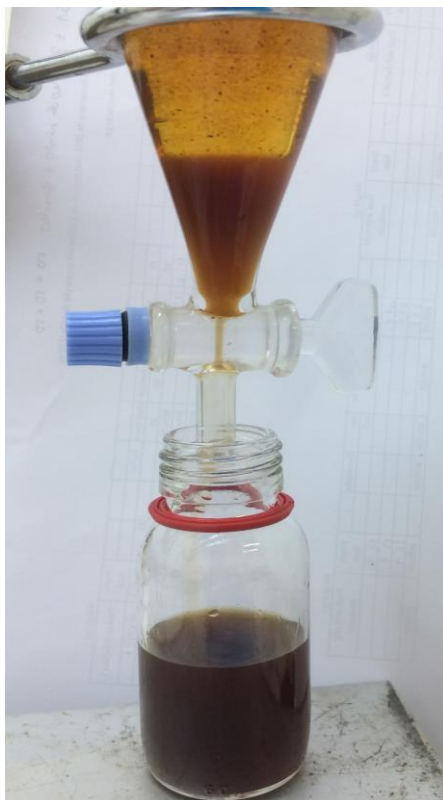


Figura 4.15: Separação dos produtos líquidos por decantação

A fase orgânica é essencialmente composta pelo líquido combustível destilado fortificado com os compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis, presentes nas restantes matérias-primas e co-destillados durante o processo. A fase aquosa é composta pela água presente nas matérias-primas originais bem como pelos compostos orgânicos polares que destilam na gama de temperaturas utilizada no processo ou apresentam uma pressão de vapor não negligenciável a estas temperaturas. A fase aquosa apresenta uma cor escura e alguma turvação, observando-se após repouso a precipitação de produtos co-destillados, mas com baixa solubilidade à temperatura ambiente. A fase orgânica que apresenta uma coloração homogênea mais clara, e permanece mais estável após repouso, no entanto, ambas as fases foram conservadas no frio para que as suas propriedades se mantivessem inalteradas sempre que fosse necessária qualquer recolha de amostra para ensaios de caracterização.

4.3.4.1 Caracterização das fases aquosas

A fase aquosa foi caracterizada quanto à sua densidade, pH, condutividade, CQO e fenólicos (Folin-Ciocalteu), para comparação com os valores de referência da legislação para águas de descarga (Tabela 4.6).

Foi também feita a sua análise cromatográfica para identificação dos grupos funcionais, e dos componentes com maior área relativa. Na Tabela 4.6 e 4.7 apresentam-se os principais componentes detetados nas fases aquosas obtidas nos diferentes ensaios de DS-CH.

Tabela 4.6: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes (de 1 a 19), detetados por GC-MS em extratos das fases aquosas, obtidas nos ensaios de DS-CH

a) Biomassa+Lama LH7+Gasolina, b) Biomassa+Lama LH7+Gasóleo, c) Biomassa+Lama LH7+Destilado de bio-óleo da pirólise de lípidos, d) Biomassa+Lama LH7+Bio-óleo da pirólise de biomassa de pinho, e) Lama LH3+Gasóleo, f) Lama LH4+Gasóleo, g) Lama LH7+Gasóleo, h) Biomassa+Bio-óleo da pirólise de biomassa de pinho, i) Biomassa+Gasóleo

Pico nº	Nome do composto	Grupo funcional	Tempos de retenção (min)								
			a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)	i)
1	Ác. acético	Ácido carboxílico	3,15	3,18	3,15	-	-	-	-	-	-
2	1,1-dietoxietano	Éter	3,43	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Tolueno	Hidrocarboneto aromático	4,24	-	-	3,64	4,26	4,25	4,26	3,64	-
4	2-metoxietanol	Éter, Álcool	5,08	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Ácido propanóico	Ácido carboxílico	-	5,53	5,50	-	-	-	-	-	4,48
6	Tetracloroetileno	Hid. halogenado	-	-	-	-	5,56	5,54	5,55	-	-
7	Furfural	Furano, Aldeído	6,71	6,65	6,66	5,63	6,95	-	-	5,63	5,53
8	o-xileno	Hidrocarboneto aromático	-	-	-	6,86	-	-	-	6,85	-
9	m-xileno	Hidrocarboneto aromático	8,08	-	-	7,86	-	-	-	7,85	-
10	butanol	Álcool	8,53	8,59	8,55		-	-	-	-	-
11	2,4-dimetilfurano	Furano	-	-	-	8,57	-	-	-	8,57	8,42
12	2-acetilfurano	Furano	-	-	-	8,92	-	-	-	8,92	8,79
13	Ácido butírico	Ácido carboxílico	-	-	9,24		-	-	-	-	-
14	5-metilfurfural	Furano, Aldeído	-	-	-	11,8	-	-	-	11,78	11,65
15	Ác. valérico	Ácido carboxílico	-	-	-	-	-	-	-	-	12,74
16	Pentanol	Álcool	-	13,97	13,97	-	-	-	-	-	-
17	Isooctano	Hid.alifático	14,95	14,99	14,91	-	-	-	-	-	-
18	1,3,5-trimetilbenzeno	Hidrocarboneto aromático	-	-	-	-	-	15,22	-	-	-
19	Corylon	Alcool, Cetona	-	-	-	15,89	-	-	-	16,06	-

Tabela 4.7: Identificação dos compostos orgânicos mais relevantes (de 20 a 40), detetados por GC-MS em extratos das fases aquosas, obtidas nos ensaios de DS-CH

a) Biomassa+Lama LH7+Gasolina, b) Biomassa+Lama LH7+Gasóleo, c) Biomassa+Lama LH7+Destilado de bio-óleo da pirólise de lípidos, d) Biomassa+Lama LH7+Bio-óleo da pirólise de biomassa de pinho, e) Lama LH3+Gasóleo, f) Lama LH4+Gasóleo, g) Lama LH7+Gasóleo, h) Biomassa+Bio-óleo da pirólise de biomassa de pinho, i) Biomassa+Gasóleo

20	2-furanilmetanol	Furano, Álcool	15,98	16,02	16,01	-	-	-	-	-	16,92
21	Fenol	Fenol	19,42	19,47	19,46	13,77	16,45	-	-	13,73	-
22	2-metoxifenol	Fenol, Éter	-	-	-	19,74	-	-	-	19,76	19,60
23	Adipato de divinilo	Éster	-	-	-	-	-	-	-	-	22,87
24	3-metilfenol	Fenol	-	25,52	25,56	-	-	-	-	-	-
25	2-metilfenol	Fenol	-	26,17	26,18	-	-	-	-	-	-
26	2-metoxi-4-metilfenol	Fenol, Éter	-	-	-	26,62	-	-	-	26,62	26,46
27	2-hidroxifenol	Fenol	29,57	29,54	29,58	-	-	-	-	-	-
28	4-etil-2-metoxifenol	Fenol, Éter	-	-	-	30,81	-	-	-	30,78	30,64
29	2,6-dimetoxifenol	Fenol, Éter	-	-	-	-	-	-	-	-	32,58
30	Di-o-toluilmetano	Hidrocarboneto aromático	-	33,26	-	-	-	-	-	-	-
31	Di-p-toluilmetano	Hidrocarboneto aromático	-	33,40	-	-	-	-	-	-	-
32	Di-m-toluilmetano	Hidrocarboneto aromático	-	33,67	-	-	-	-	-	-	-
33	2,5-dimetoxibenzenometanol	Álcool, Éter	-	-	-	-	-	-	-	-	34,30
34	Guaiacilacetona	Fenol, cetona	-	-	-	-	-	-	-	-	35,36
35	4-Alil-2,6-dimetoxifenol	Fenol, Éter	-	-	-	-	-	-	-	-	36,78
36	Ác. 3-hidroxibenzóico	Ácido carboxílico	-	36,82	-	-	-	-	-	-	-
37	Viniletilcarbitol	Éter, Álcool	-	-	-	-	38,84	-	-	-	-
38	Ác. 2,3-dimetoxibenzóico	Ácido carboxílico	-	39,47	-	-	-	-	-	-	-
39	Dowanol 62b	Éter, Álcool	-	-	-	-	40,54	-	-	-	-
40	Oleato de metilo	Éster	-	-	-	-	-	41,48	-	-	-

As fases aquosas obtidas nas DS-CH com gasolina e com gasóleo (Figura 4.16) apresentam compostos que fazem parte dos líquidos de destilação tal como o isooctano ou o xileno, mas sobretudo compostos resultantes da decomposição da biomassa nomeadamente ácidos orgânicos, furanos e fenóis. A composição destas fases apresenta grandes semelhanças com a composição da fração mais volátil de ácidos pirolenhosos (Mathew, Zakaria, & Musa, 2015), o que confirma a sua origem na degradação termoquímica de biomassa.

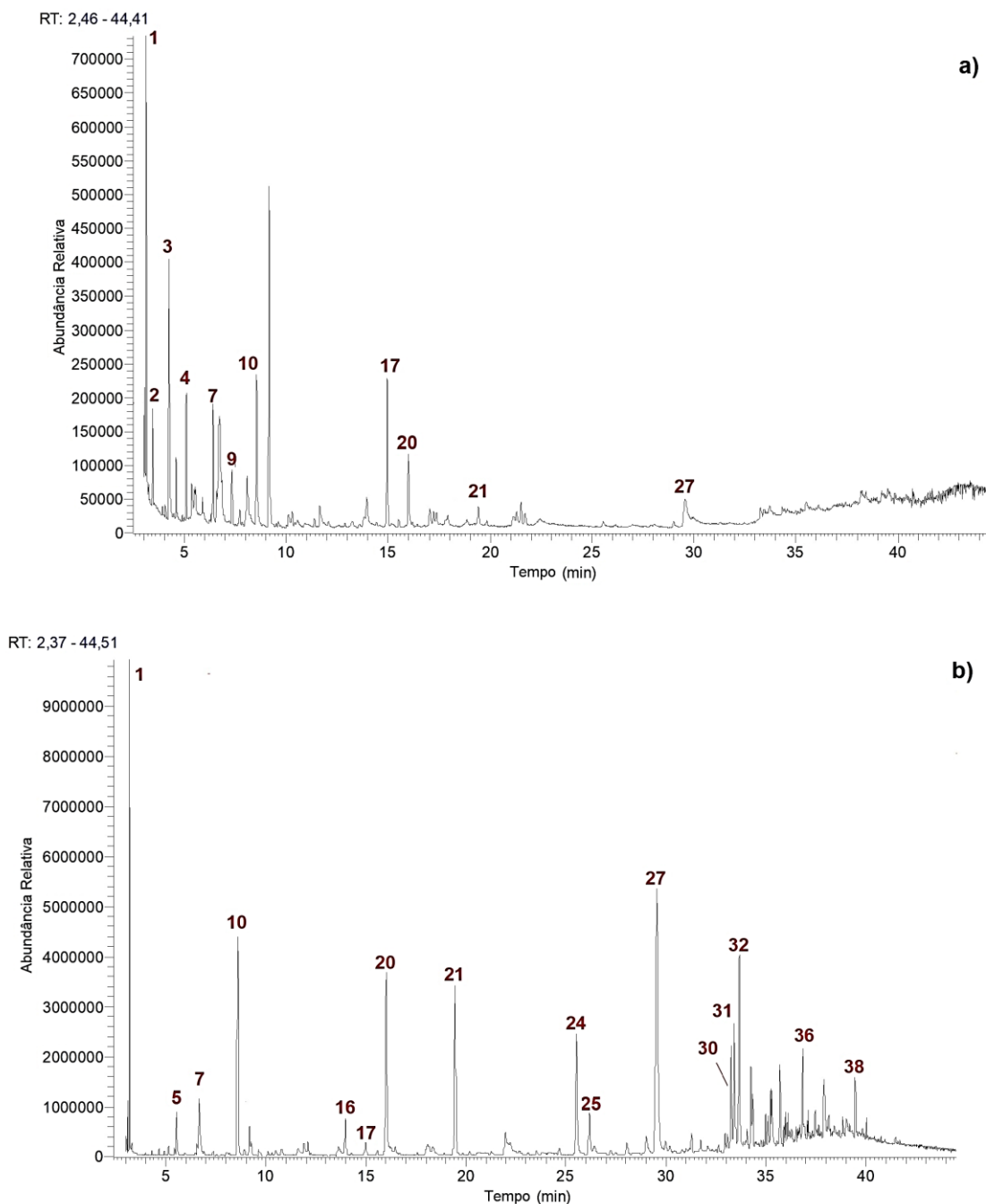


Figura 4.16: Perfil cromatográfico das fases aquosas obtidas na DS-CH de misturas de biomassa com lama LH7 na presença de: a) gasolina e b) gasóleo.

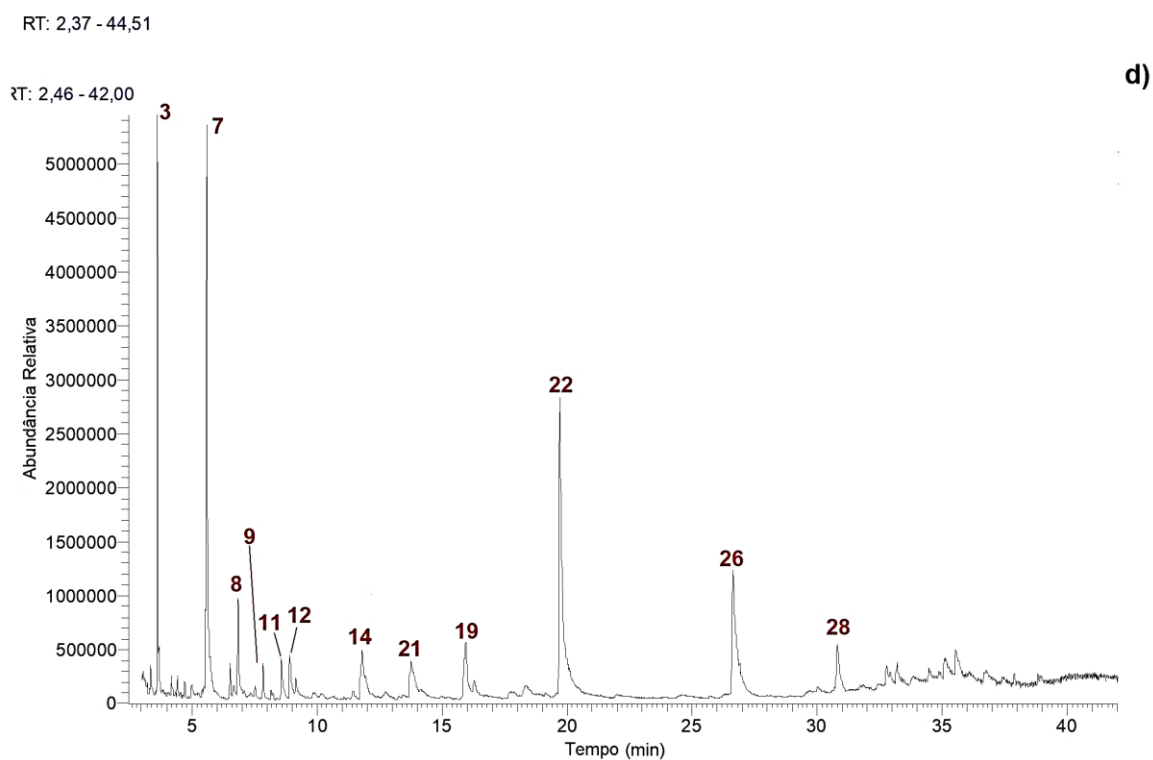
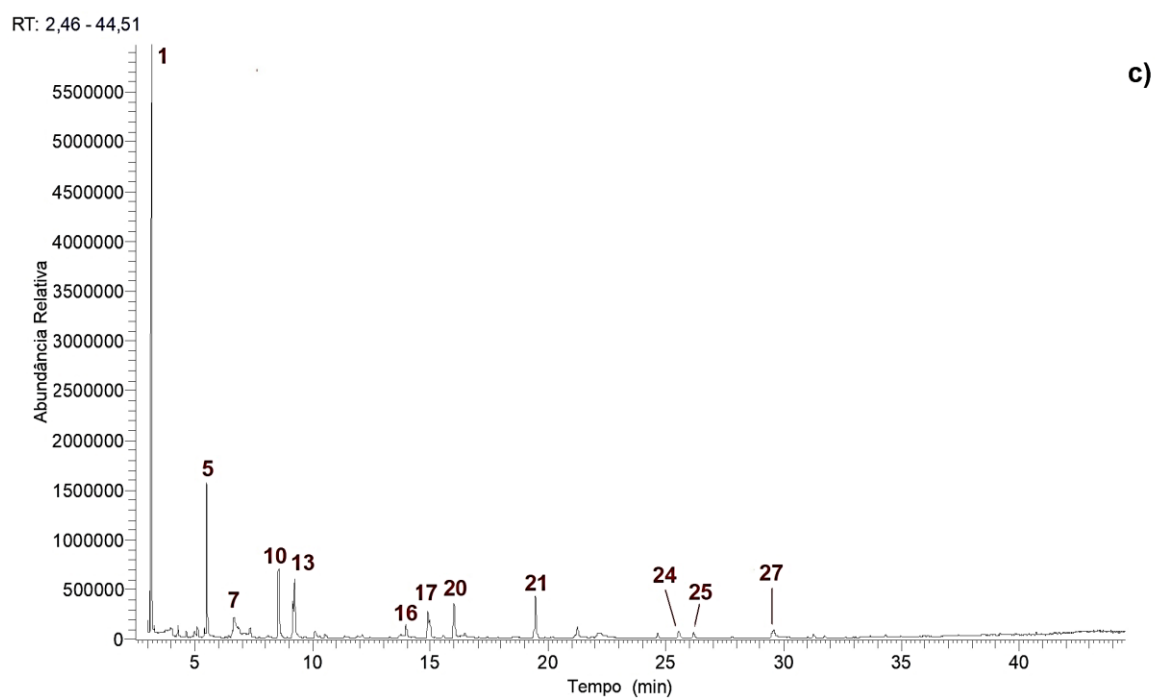


Figura 4.17: Perfil cromatográfico das fases aquosas obtidas na DS-CH de misturas de biomassa com lama LH7 na presença de: c) bio-líquido destilado a partir de bio-óleo obtido por pirólise de óleo alimentar usado e d) bio-óleo bruto obtido por pirólise de biomassa de pinho.

Tanto a fase aquosa obtida com o destilado de bio-óleo da pirólise de lípidos como a obtida com a mistura de gasóleo e bio-óleo de pinho (Figura 4.17), apresentaram componentes orgânicos associados à decomposição de biomassa lenhocelulósica, tal como observado na fase aquosa obtida apenas com gasóleo, no entanto no perfil da fase aquosa obtida com bio-óleo de pinho observam-se concentrações mais elevadas de compostos fenólicos e furanos e detetaram-se componentes não observados na fase aquosa obtida com destilado de bio-óleo da pirólise de lípidos.

Este resultado é compreensível se tivermos em conta que os bio-óleos da pirólise de lípidos são ricos em hidrocarbonetos insaturados e aromáticos mas os bio-óleos provenientes da decomposição pirolítica de biomassa lenhocelulósica apresentam concentrações elevadas de compostos oxigenados, furanos, ácidos carboxílicos e fenóis (K. H. Kim et al., 2013) .

Na fase aquosa obtida com bio-óleo de pinho + gasóleo detetaram-se compostos também encontrados na fase aquosa obtida apenas com gasóleo e que resultam da decomposição da biomassa durante o processo de DS-CH. No entanto, outros compostos, como o 2,4-dimetilfurano, o 2-acetilfurano ou o 4-etil-2-metoxifenol, só foram detetados nas fases aquosas obtidas com bio-óleo de pinho pelo que devem porvir do próprio bio-óleo da pirólise de pinho, que é ele próprio o resultado de um tratamento termoquímico de biomassa.

Quando se efetuou a DS-CH das lamas LH3, LH4 e LH7 na presença de gasóleo obtiveram-se rendimentos de fase aquosa muito elevados (30,8 e 40,6%) para as lamas com elevado teor de humidade (LH3 e LH4) mas estas fases aquosas não foram tão ricas em componentes voláteis de baixo peso molecular.

Os respetivos perfis cromatográficos apresentam concentrações significativas de componentes com tempo de retenção elevado, portanto correspondentes a compostos de peso molecular alto. Estes compostos poderão ser alguns compostos oxigenados já existentes nas lamas mas também os produtos da degradação térmica de alcatrões e asfaltenos. A análise dos correspondentes espetros de massa sugere a presença de compostos como o viniletilcarbitol e diversos poliéteres que se poderão ter formado por degradação hidrotérmica e rearranjo da fração não volátil, mas oxigenada das lamas.

Os ensaios de DS-CH realizados apenas com biomassa na presença de bio-óleo de pinho+gasóleo e apenas gasóleo (Figura 4.18) originaram fases aquosas muito mais ricas em componentes voláteis e fenólicos dos que os ensaios anteriores. Estes resultados parecem indicar que a presença das lamas limitou a interação da água com a biomassa, reduzindo, portanto, a extensão da sua decomposição. Compostos como o adipato de divinilo ou o 2,6-dimetoxifenol foram apenas detetados na fase aquosa do ensaio de biomassa com gasóleo.

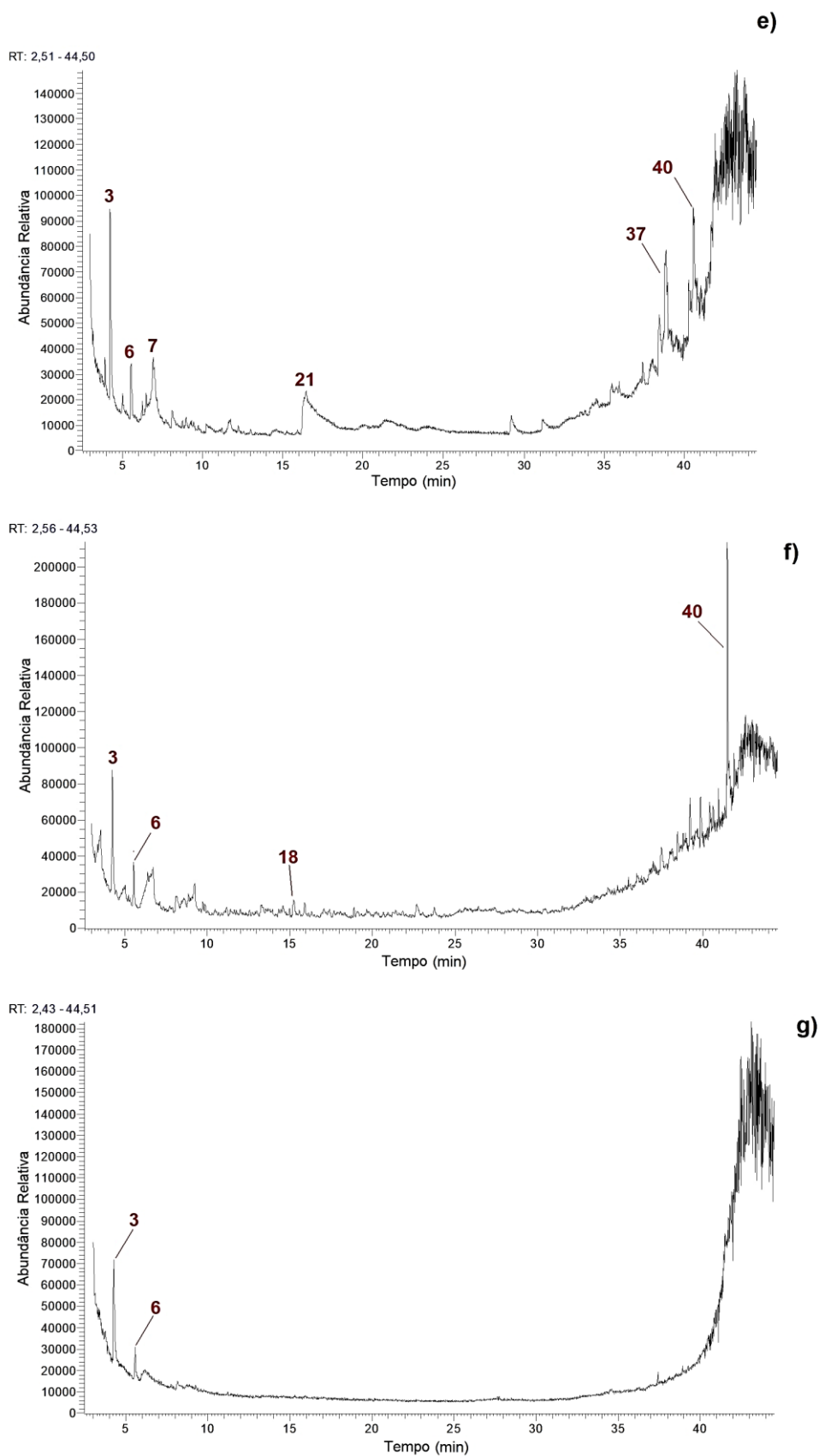


Figura 4.18: Perfis cromatográficos das fases aquosas obtidas nos ensaios de DS-CH das lamas e) LH3, f) LH4 e g) LH5 na presença de gasóleo

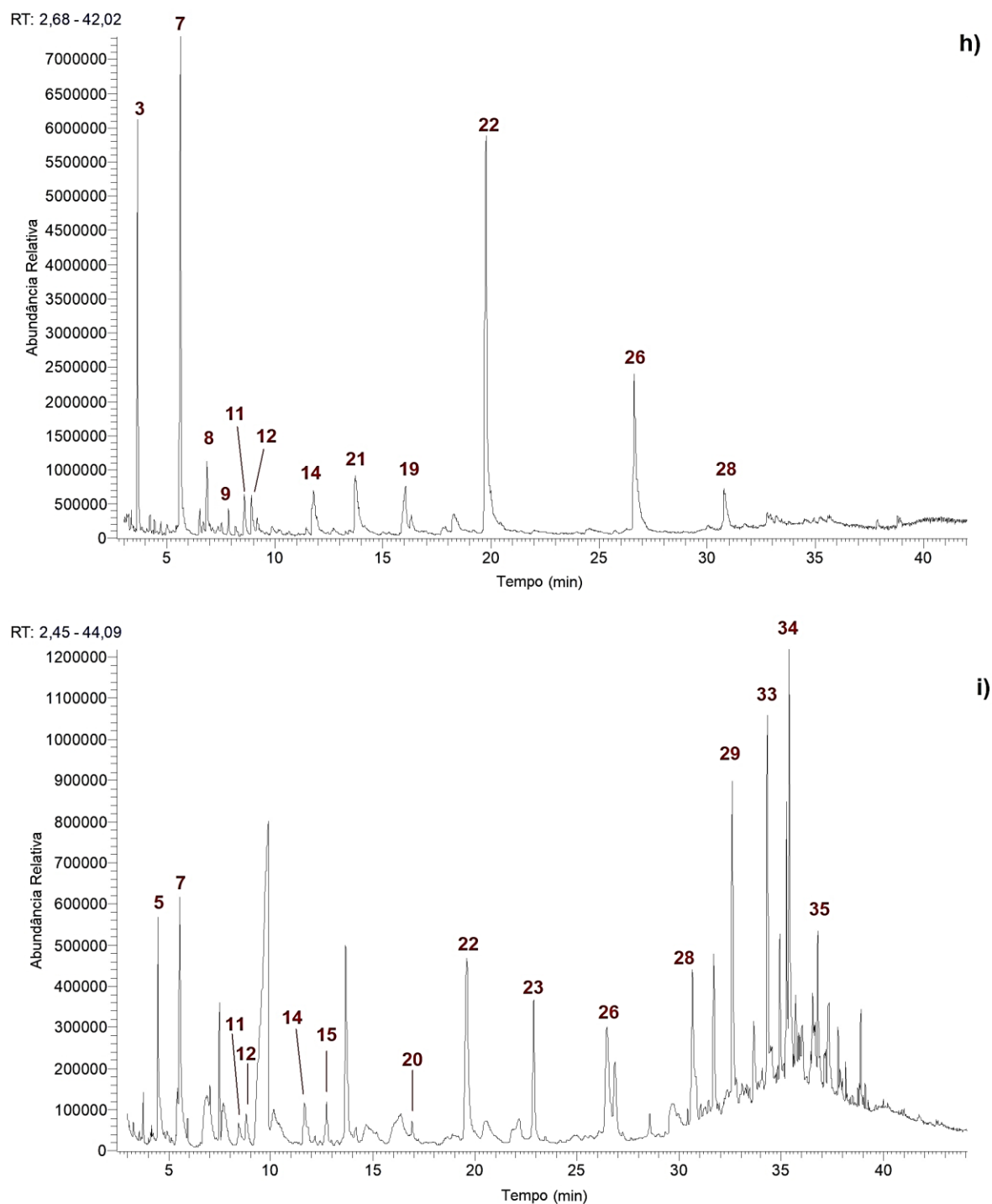


Figura 4.19: Perfis cromatográficos das fases aquosas obtidas nos ensaios de DS-CH obtidas a partir de biomassa na presença de h) bio-óleo de pinho+gasóleo (1:1) e i) gasóleo

Os parâmetros de densidade, condutividade, pH, CQO e fenólicos totais foram avaliados com o objetivo determinar propriedades globais das fases aquosas que complementam a informação proveniente da análise cromatográfica (Tabela 4.8).

Tabela 4.8: Propriedades das fases aquosas obtidas nos ensaios de DS-CH das diferentes misturas.

Materiais sólidos	Líquido combustível	Densidade	Condutividade [mS/cm]	pH [Escala Sorenson]	CQO [g/L O ₂]	Fenólicos [g/L C ₆ H ₅ OH]
Biomassa de pinho + LH7 10:1 (m/m) com aditivo:	Gasolina	0,94 ± 0,0	0,6 ± 0,0	5,03 ± 0,0	291,0 ± 0,0	4,3 ± 0,2
	Gasóleo	1,14 ± 0,1	1,7 ± 0,0	1,92 ± 0,0	473,3 ± 11,6	58,0 ± 3,0
	Destilado de bio-óleo 1	0,97 ± 0,0	1,4 ± 0,0	2,58 ± 0,1	733,3 ± 0,0	13,5 ± 2,1
	Destilado de bio-óleo 2	0,98 ± 0,0	2,1 ± 0,1	2,52 ± 0,0	166,4 ± 0,0	8,5 ± 0,1
	Bio-óleo de pinho + Gasóleo	0,81 ± 0,1	2,0 ± 0,0	2,69 ± 0,1	323,5 ± 0,0	22,8 ± 0,5
Biomassa +LH3 (10:1)	Gasóleo	0,90 ± 0,0	2,0 ± 0,0	2,01 ± 0,0	141,0 ± 16,9	22,3 ± 0,6
Biomassa +LH4 (10:1)		1,10 ± 0,0	1,7 ± 0,0	2,00 ± 0,0	133,6 ± 5,6	27,8 ± 0,5
LH3		1,03 ± 0,0	11,7 ± 0,0	1,82 ± 0,1	217,4 ± 6,5	2,6 ± 0,3
LH4		1,07 ± 0,0	20,0 ± 0,1	1,73 ± 0,0	83,5 ± 20,5	0,3 ± 0,1
LH7		1,03 ± 0,0	11,4 ± 0,0	1,80 ± 0,0	104,3 ± 5,2	0,3 ± 0,0
Biomassa	Bio-óleo de pinho + Gasóleo	1,07 ± 0,0	1,6 ± 0,0	2,47 ± 0,0	342,2 ± 7,0	21,4 ± 1,3
Biomassa	Gasóleo	1,05 ± 0,0	5,2 ± 0,1	4,09 ± 0,0	165,3 ± 4,6	21,9 ± 2,3
Valores de Referência*		-	-	6,0 - 9,0	0,150	0,001

* ANEXO XVIII do Decreto lei n.º 236/98

As fases aquosas apresentaram elevados valores de condutividade e baixos valores de pH o que denota a presença de compostos orgânicos polares, nomeadamente ácidos orgânicos que podem ser gerados nas reações de hidrólise e decomposição da biomassa. No ensaio com gasolina a fase aquosa apresentou um valor de pH mais elevado, o que pode ser consequência de uma menor temperatura de destilação que causa uma menor decomposição da mistura. Por outro lado, ao atingir uma temperatura mais baixa no vaso reacional as pressões de vapor dos vários componentes da mistura são menores e, portanto, haverá menos compostos a serem arrastados pelo vapor de gasolina durante a destilação. O teor de fenólicos é bastante elevado o que confere uma cor bastante escura a este efluente, e é expectável tendo em conta que este tipo de compostos está presentes nas lamas e também pode ser gerados nos processos de decomposição da lenhina. Da análise da Tabela 4.8, verifica-se que os valores de fenólicos totais e de CQO são muito superiores aos limites para descarga o que indica ser necessário prever um tratamento específico desta fração aquosa para reduzir o seu teor de compostos orgânicos antes de ser descarregada numa estação de tratamento de águas residuais. Os valores observados na literatura, para águas residuais das refinarias de petróleo, quer para fenólicos (entre 20 e 200 mg/L) ou CQO (entre 200 e 800 mg/L) (Santo, 2010) são bastante inferiores aos valores obtidos para as fases aquosas da DS-CH.

Nos ensaios realizados apenas com lamas de hidrocarbonetos obtiveram-se valores superiores de condutividade e mais baixos de fenólicos totais o que confirma a associação entre a presença destes compostos e a decomposição da biomassa. Alguns dos compostos orgânicos que contribuem para o CQO das fases aquosas obtidas na DS-CH das lamas com gasóleo devem ter um peso molecular elevado pois os cromatogramas de GC-MS destas fases são relativamente pobres para tempos de retenção baixos.

Se compararmos os valores de fenóis com os valores de CQO obtidos para todas as fases aquosas (Figura 4.20) podemos observar que existe alguma correlação entre eles, mostrando que os compostos fenólicos dão um contributo relevante para o CQO. No entanto, no caso da fase aquosa obtida na destilação da mistura de biomassa + lama LH7 na presença do bio-óleo 1 da pirólise de lípidos apresentou um CQO muito mais elevado que as restantes fases aquosas, o que pode dever-se à co-destilação de componentes não fenólicos do bio-óleo. Também no caso da DS-CH das lamas LH3, LH4 e LH7 com gasóleo, observaram-se concentrações baixas de fenólicos totais, dado que a biomassa está ausente destes ensaios, mas continuam a registar-se valores elevados de CQO associados à presença de outros componentes oxidáveis. Estes componentes são sobretudo compostos oxigenados pois além de destiláveis têm que apresentar alguma polaridade para serem retidos na fase aquosa. Não se pode excluir algum arrastamento de pequenas gotículas de componentes não destiláveis e não polares tal como hidrocarbonetos que são nebulizados durante o processo e arrastados pela corrente de gases, ficando retidos na fase aquosa, sob a forma de material emulsificado. Este fenómeno pode ter ocorrido particularmente na DS-CH das lamas LH3 e LH4, com elevado teor de humidade.

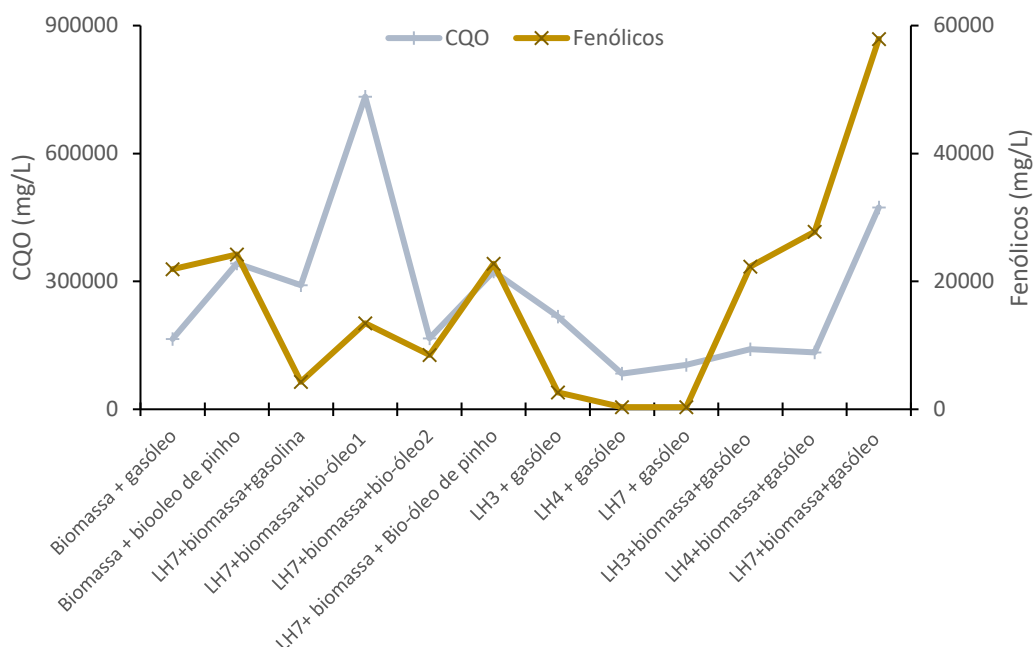


Figura 4.20: Relação entre a variação da carência química de oxigénio (CQO) e o teor de fenólicos para todas as fases aquosas do processo

4.3.4.2 Caracterização dos líquidos orgânicos

Os líquidos orgânicos são maioritariamente constituídos pelos componentes dos líquidos combustíveis utilizados suplementados com alguns compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, provenientes das lamas, da biomassa ou dos produtos da sua decomposição hidrotérmica.

Estes líquidos foram caracterizados quanto à sua densidade, fenólicos totais, e poder calorífico e os seus principais componentes foram determinados por GC-MS. Na Tabela 4.9, apresentam-se as propriedades dos diversos líquidos orgânicos obtidos por DS-CH.

Tabela 4.9: Propriedades das fases orgânicas obtidas nos ensaios de DS-CH das diferentes misturas.

Materials sólidos	Líquido combustível	Densidade	Fenólicos [g/L C ₆ H ₅ OH]	Poder calorífico superior (MJ/kg)
Biomassa de pinho + LH7 10:1 (m/m) com aditivo:	Gasolina	0,71 ± 0,0	1,1 ± 0,1	41,80
	Gasóleo	0,83 ± 0,0	11,3 ± 2,3	44,72
	Destilado de bio-óleo 1	0,82 ± 0,0	13,4 ± 0,2	36,52
	Destilado de bio-óleo 2	0,78 ± 0,0	3,6 ± 0,1	39,45
	Bio-óleo de pinho + Gasóleo	0,82 ± 0,2	14,7 ± 0,9	44,64
Biomassa + LH3 (10:1)	Gasóleo	0,80 ± 0,0	5,1 ± 0,3	44,79
Biomassa + LH4 (10:1)		0,80 ± 0,0	7,4 ± 0,5	45,42
LH3		0,86 ± 0,0	5,2 ± 0,2	44,48
LH4		0,82 ± 0,0	1,5 ± 0,2	45,01
LH7		0,77 ± 0,0	1,7 ± 0,4	45,37
Biomassa	Bio-óleo de pinho + Gasóleo	0,82 ± 0,0	21,4 ± 1,3	44,32
Biomassa	Gasóleo	0,87 ± 0,0	9,4 ± 0,1	45,13

Da análise dos dados da Tabela 4.9 podemos concluir que o valor da densidade da fase orgânica não varia significativamente, notando-se, no entanto, um valor mais baixo para o líquido proveniente da co-destilação com gasolina, confirmando-se que o líquido combustível adicionado é o principal componente da fase orgânica. A densidade da gasolina, do gasóleo e do destilado bio-óleo são cerca de 0,735; 0,842 g/mL, de acordo com a literatura (Hoseinpour, Sadrnia, Tabasizadeh, & Ghobadian, 2017) e os valores medidos foram 0,824 para a gasolina; 0,824 g/mL para o gasóleo; 0,805 para o destilado de bio-óleo e 1,15 g/mL para o bio-óleo de pinho. Relativamente ao PCS foram também analisados os valores individuais de cada líquido combustível e os valores encontrados foram: 42,35 MJ/kg (gasolina), 45,80 MJ/kg (gasóleo); 38,44 MJ/kg (destilado do bio-óleo 1) da pirólise de lípidos; 39,67 MJ/kg (destilado do bio-óleo 2 da pirólise de lípidos) e 15,89 MJ/kg (bio-óleo de pinho). De salientar que o valor apresentado para o bio-óleo de pinho se refere apenas ao bio-óleo e não misturado em igual proporção de gasóleo como utilizado no processo.

Os valores de poder calorífico das fases orgânicas obtidas nos processos de DS-CH são comparáveis ao poder calorífico do gasóleo exceto nos ensaios realizados com gasolina ou com destilados de bio-óleos da pirólise de lípidos. Estes três líquidos distinguem-se do gasóleo não só por uma gama de destilação mais curta, como pela presença de elevadas concentrações de componentes aromáticos (Kamm, Gruber, & Kamm, 2006). O menor poder calorífico das fases orgânicas obtidas com a gasolina e os destilados de bio-óleo da pirólise de lípidos podem justificar-se pela menor eficiência de arrastamento de componentes da lama ou da biomassa, por não se atingirem temperaturas tão elevadas do que durante a destilação do gasóleo. Por outro lado, sobretudo no caso dos destilados de bio-óleo de pirólise, os seus componentes insaturados e oxigenados, apresentam alguma reatividade pelo que podem reagir com a biomassa ficando retidos na estrutura carbonosa e tornando o destilado mais rico em componentes de mais baixo peso molecular e menor poder calorífico.

Este efeito não foi observado nas fases orgânicas obtidas com a mistura de gasóleo e bio-óleo de pinho o que confirma a hipótese de que o gasóleo contribuiu maioritariamente para a composição da fase orgânica, enquanto o bio-óleo de pinho se fracionou entre a fase aquosa e os produtos sólidos.

As fases orgânicas apresentaram teores de fenólicos elevados, tal como tinha sido observado nas fases aquosas. Em particular nos ensaios realizados com o destilado do bio-óleo 1 da pirólise de lípidos e o bio-óleo de pinho bruto obtiveram-se valores elevados destes compostos que podem ser provenientes dos próprios líquidos combustíveis. No entanto, estes componentes fenólicos, sendo oxigenados e aromáticos contribuem menos para o poder calorífico do que os hidrocarbonetos alifáticos do gasóleo.

De qualquer forma, todas as fases orgânicas apresentam valores de poder calorífico suficientemente elevados, para justificar a sua aplicação como combustíveis alternativos ou aditivos em combustíveis fosseis líquidos (Butler, Devlin, Meier, & McDonnell, 2011) .

Os líquidos orgânicos apresentam perfis cromatográficos muito semelhantes ao líquido combustível adicionado, o que seria expectável dado que este líquido está presente em concentração superior aos compostos co-destilados; verifica-se que a natureza e concentração dos compostos destilados se relaciona com composição e gama de destilação do líquido combustível adicionado (Fahim, A. Moahmed; Al-Sahhaf, Taher A.; Elkilani, 2010), pois a partir da mesma mistura de lama LH7 e biomassa de pinho obtiveram-se perfis distintos de líquidos orgânicos quando se utilizaram como agentes promotores da co-destilação gasolina, gasóleo, destilados de bio-óleo da pirólise de lípidos ou uma mistura de 50% bio-óleo da pirólise de biomassa de pinho e 50% gasóleo. O perfil cromatográfico do padrão C7 a C30 que foi utilizado para comparação encontra-se na Figura 4.21.

RT: 0,98 - 86,35

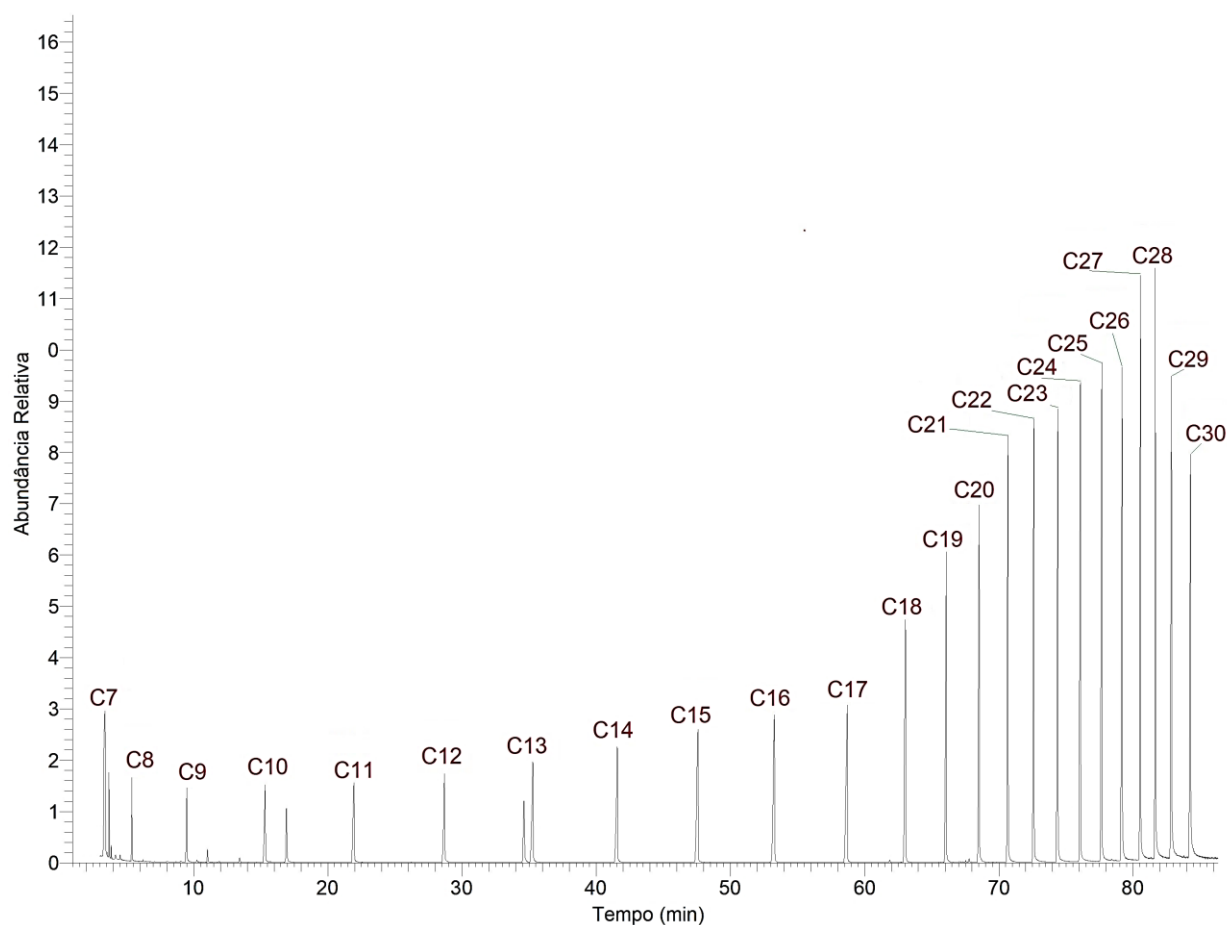


Figura 4.21: Perfil cromatográfico do padrão de hidrocarbonetos C7 a C30 com a respetiva identificação

Na Figura 4.22 apresentam-se os perfis cromatográficos da gasolina e da fase orgânica obtida com este líquido combustível.

A fase orgânica obtida na presença de gasolina (Figura 4.22) teve um perfil cromatográfico essencialmente idêntico ao da gasolina adicionada o que indica que tanto a lama como a biomassa não têm compostos destiláveis na gama de destilação da gasolina (90 a 200 °C) (Eneh, 2011)

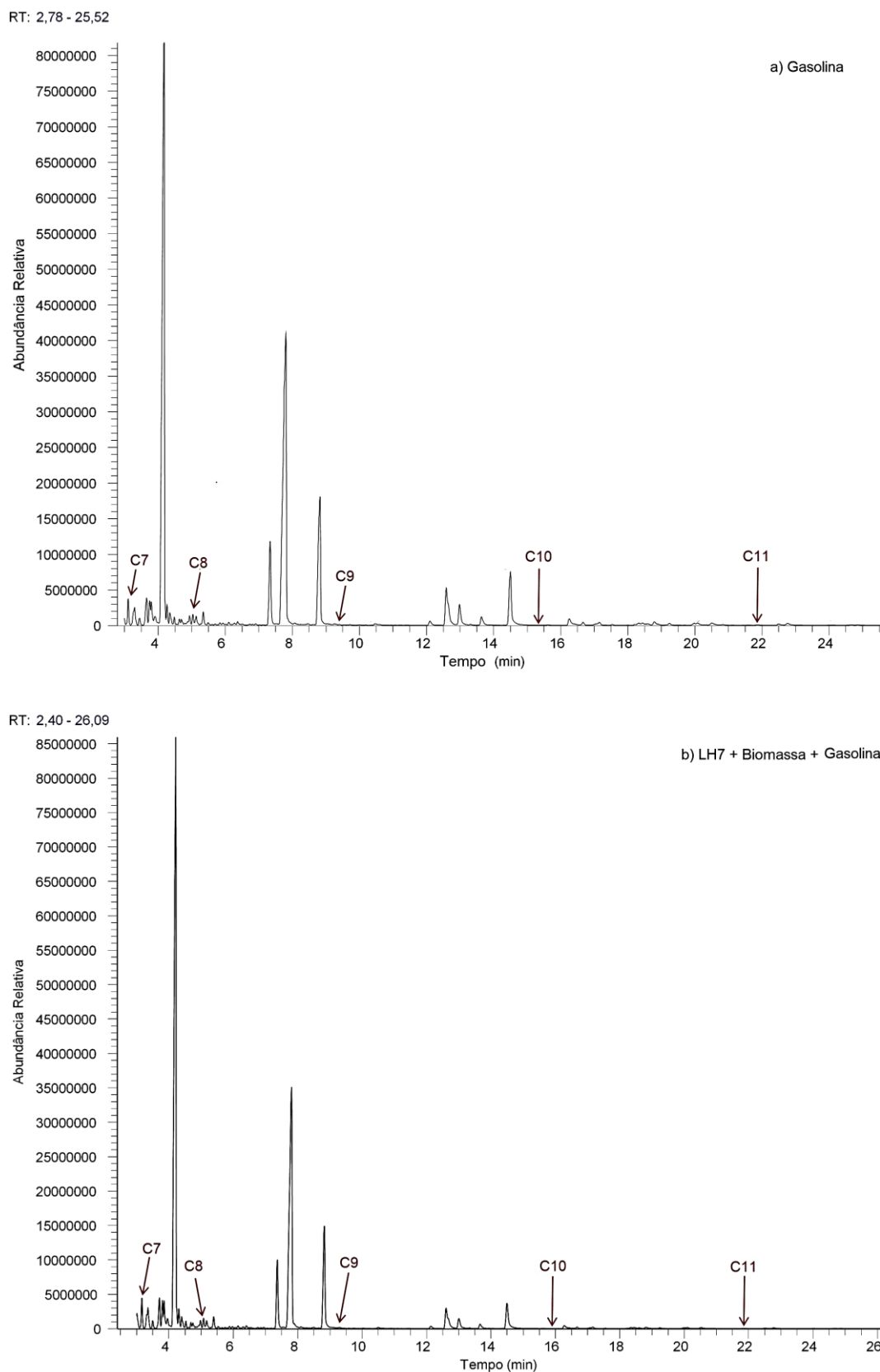


Figura 4.22: Perfil de compostos presentes em a) gasolina e b) fase orgânica recolhida durante a DS-CH da mistura de lama LH7 e biomassa na presença de gasolina.

Quando se utilizou gasóleo como líquido combustível adicionado à mistura de lama LH7 e biomassa, estes materiais foram sujeitos a temperaturas superiores durante o processo de DS-CH dada a gama de destilação típica do gasóleo ($> 275^{\circ}\text{C}$) (Eneh, 2011); verifica-se entre os hidrocarbonetos eicosano (C20) e heneicosano (C21) a presença dos ésteres metílicos dos ácidos linoleico e oleico, que são componentes maioritários do biodiesel utilizado como aditivo do gasóleo comercial (Sági, Holló, Varga, & Hancsók, 2017).

Nestas condições foram recuperados alguns componentes orgânicos das lamas, das suas misturas com biomassa bem como produtos da sua decomposição, destiláveis nesta gama de temperaturas.

Apresentam-se na Figura 4.23, e Figuras 4.24 e 4.25, os perfis cromatográficos do gasóleo e das fases orgânicas obtidas a partir da lama LH7 e da sua mistura com biomassa, bem como a partir da lama LH3 e da respetiva mistura com biomassa.

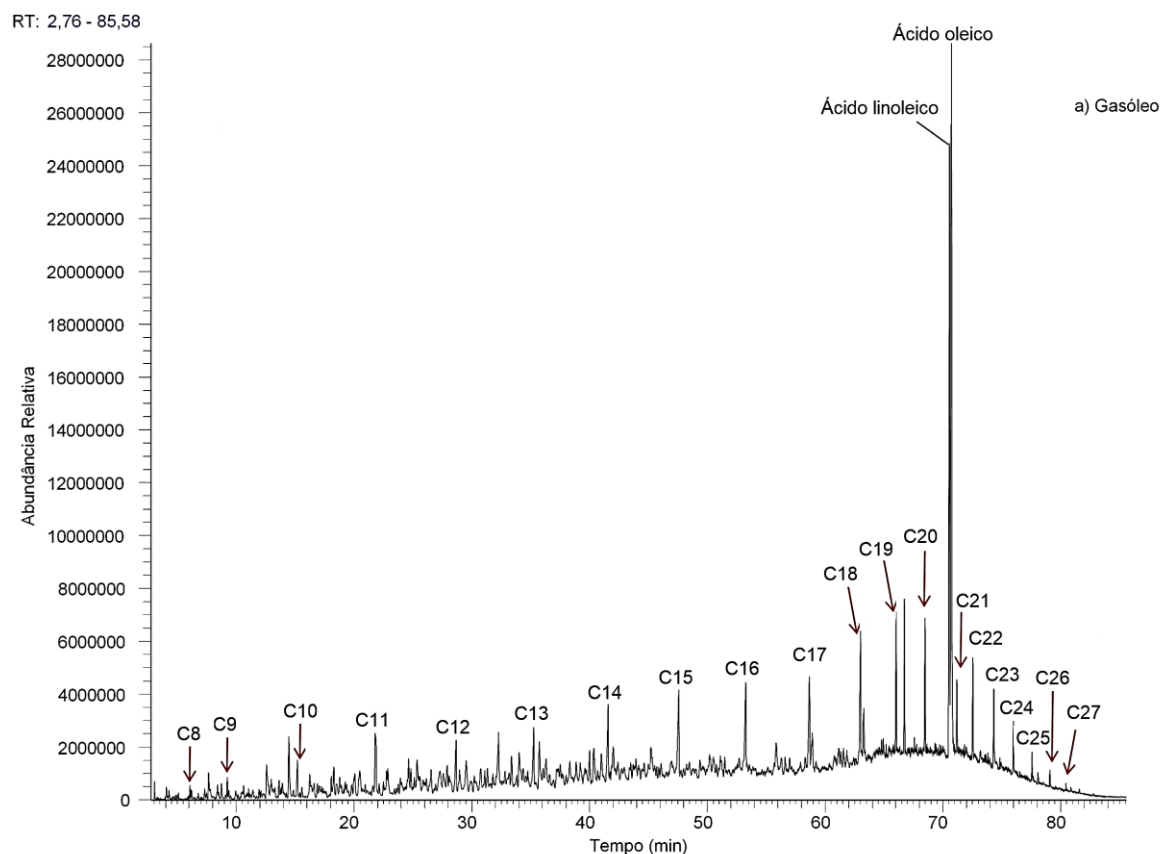


Figura 4.23: Perfil cromatográfico do gasóleo com indicação dos hidrocarbonetos e componentes do gasóleo mais significativos

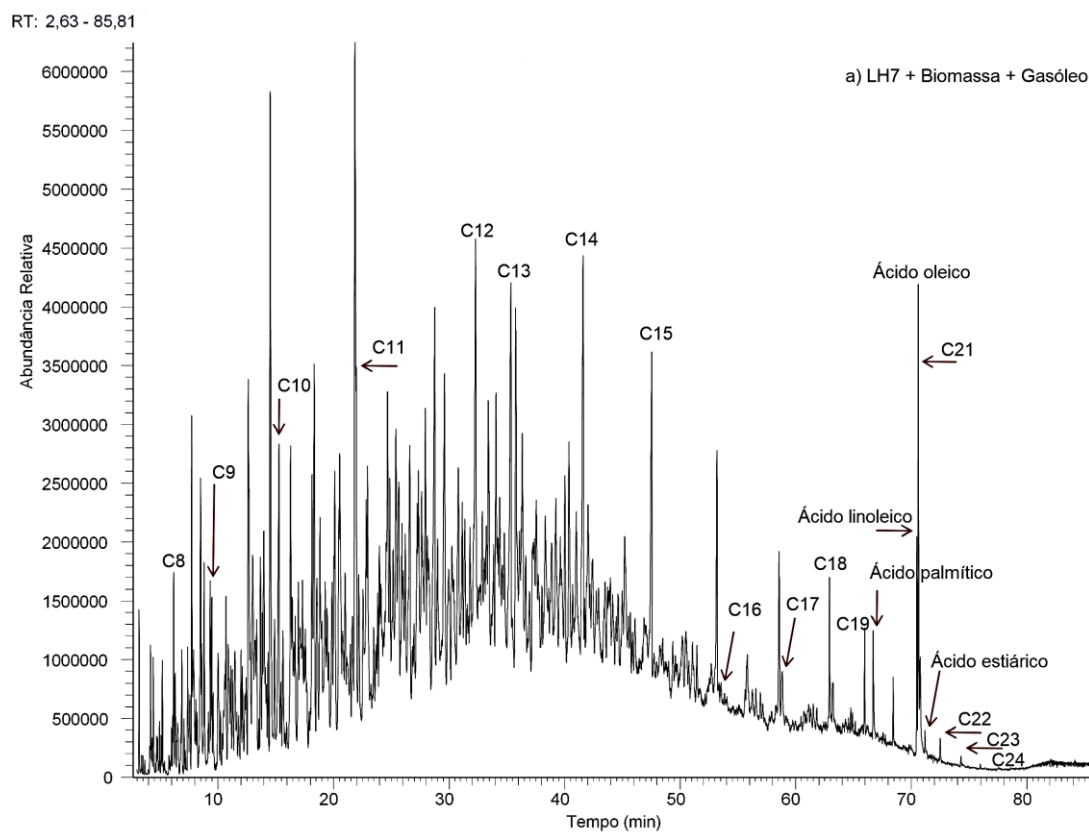
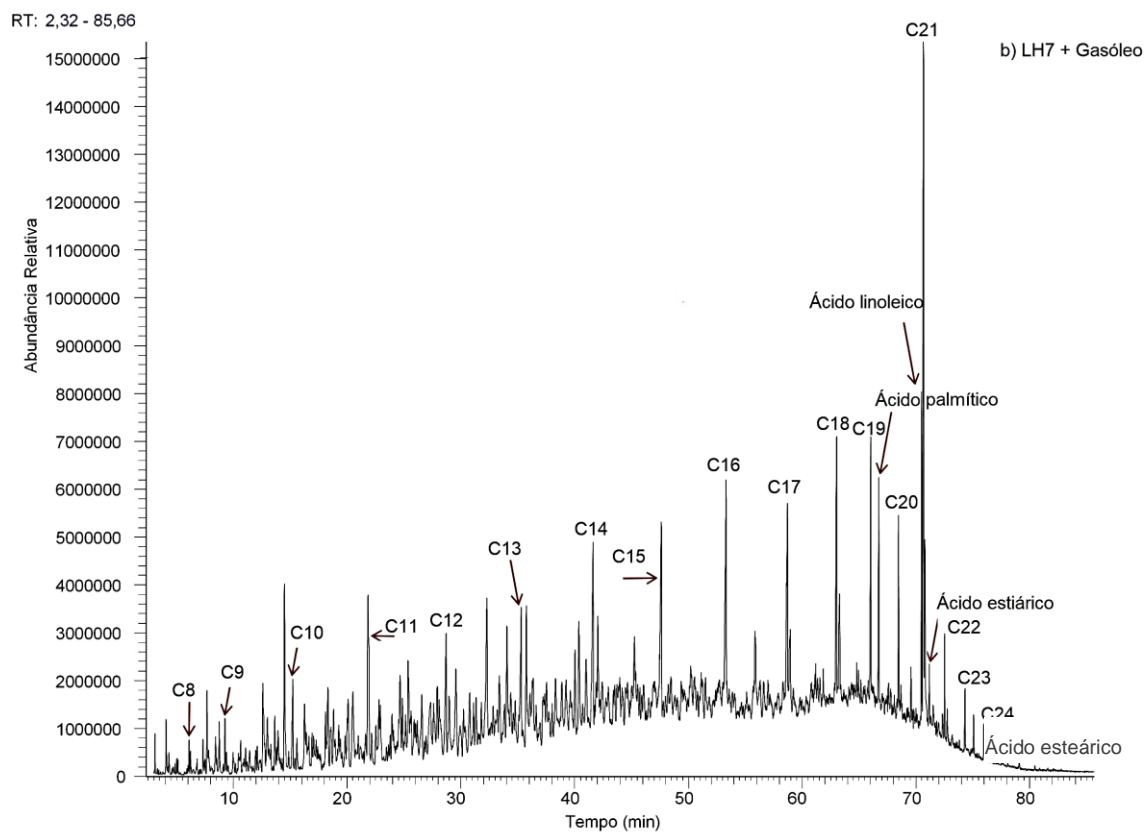


Figura 4.24: Perfis de hidrocarbonetos, presentes nas fases orgânicas provenientes da DS-CH da lama LH7 com gasóleo: a) biomassa + LH7 (10:1) e b) lama LH7.

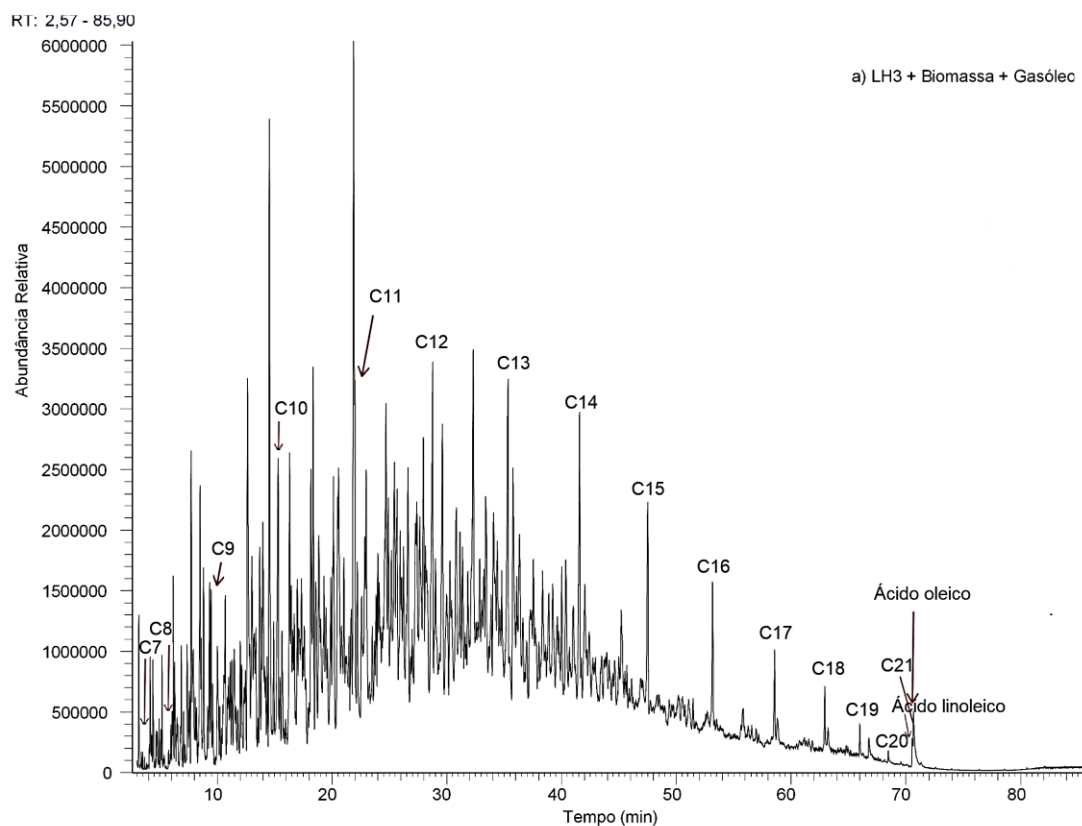
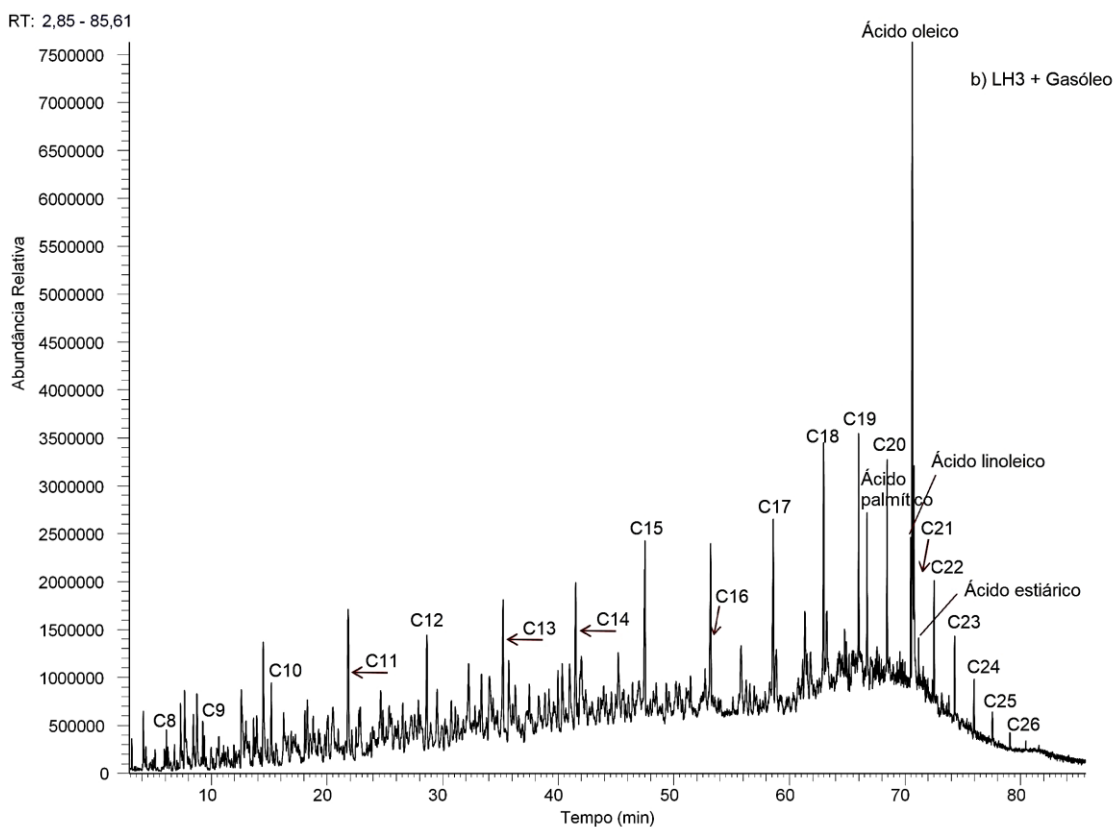


Figura 4.25: Perfis de hidrocarbonetos, presentes nas fases orgânicas provenientes da DS-CH da lama LH3 com gasóleo: a) biomassa + LH3 (10:1) e b) lama LH3

Na presença de biomassa, o perfil de compostos encontrados nas fases orgânicas obtidas por DS-CH na presença de gasóleo é rico em compostos que eluem em tempos de retenção comparáveis com os de uma série de hidrocarbonetos até ao pentadecano (C15), mas as concentrações de compostos com tempos de retenção mais elevados decrescem muito rapidamente, o que sugere que estes compostos são retidos na fase sólida durante o processo de carbonização hidrotérmica da biomassa. No processo de DS-CH das lamas sem adição de biomassa, obtém-se uma gama mais alargada de componentes atingindo os tempos de retenção dos ésteres metílicos de ácidos gordos correspondentes ao biodiesel presente no gasóleo, o que se traduz numa menor concentração relativa dos componentes mais voláteis. No entanto, é de destacar que esta alteração nas proporções dos componentes mais ou menos voláteis não se traduziu em diferenças significativas dos respetivos valores de poder calorífico superior.

As características das diferentes lamas não se refletiram de forma acentuada nas propriedades e composição das fases orgânicas pois o efeito de diluição na biomassa e o efeito de eliminação da água por destilação contribui para uniformizar o resultado final: a fração orgânica das lamas reparte-se entre fase orgânica e produtos sólidos, em função da volatilidade e reatividade dos compostos individuais (Sági et al., 2017).

Quando se utiliza como líquido de arrastamento um destilado obtido a partir de um bio-óleo da pirólise de óleo alimentar usado, partimos de um bio-líquido que apresenta uma variedade de componentes comparável com o gasóleo e que destilam numa gama de temperaturas análoga (Hua, Chunyi, Chaohe, & Honghong, 2008).

O perfil de compostos voláteis do destilado do bio-óleo 1 da pirólise de óleo alimentar usado bem como da fase orgânica obtida no ensaio de DS-CH que utilizou este bio-líquido na presença de uma mistura de biomassa e lama LH7 apresentam-se na Figura 4.26.

Apesar da variedade de componentes que é típica de qualquer bio-óleo da pirólise de lípidos observam-se picos com uma área cromatográfica para os hidrocarbonetos heptadecano (C17) e pentadecano (C15) que correspondem à descarboxilação dos ácidos gordos com respetivamente 18 carbonos e 16 carbonos e que são os componentes prioritários dos óleos vegetais.

Tal como aconteceu nos ensaios com gasóleo na presença de biomassa e nas condições do ensaio de DS-CH alguns dos componentes mais pesados e reativos do destilado de bio-óleo da pirólise de lípidos são retidos na matriz carbonosa pelo que a fase orgânica da DS-CH apresenta concentrações mais elevadas dos componentes mais voláteis quando comparada com o destilado de bio-óleo. Nessa perspetiva, este processo pode ser encarado como uma técnica de fracionamento ou melhoria não catalítico de bio-óleos de pirólise.

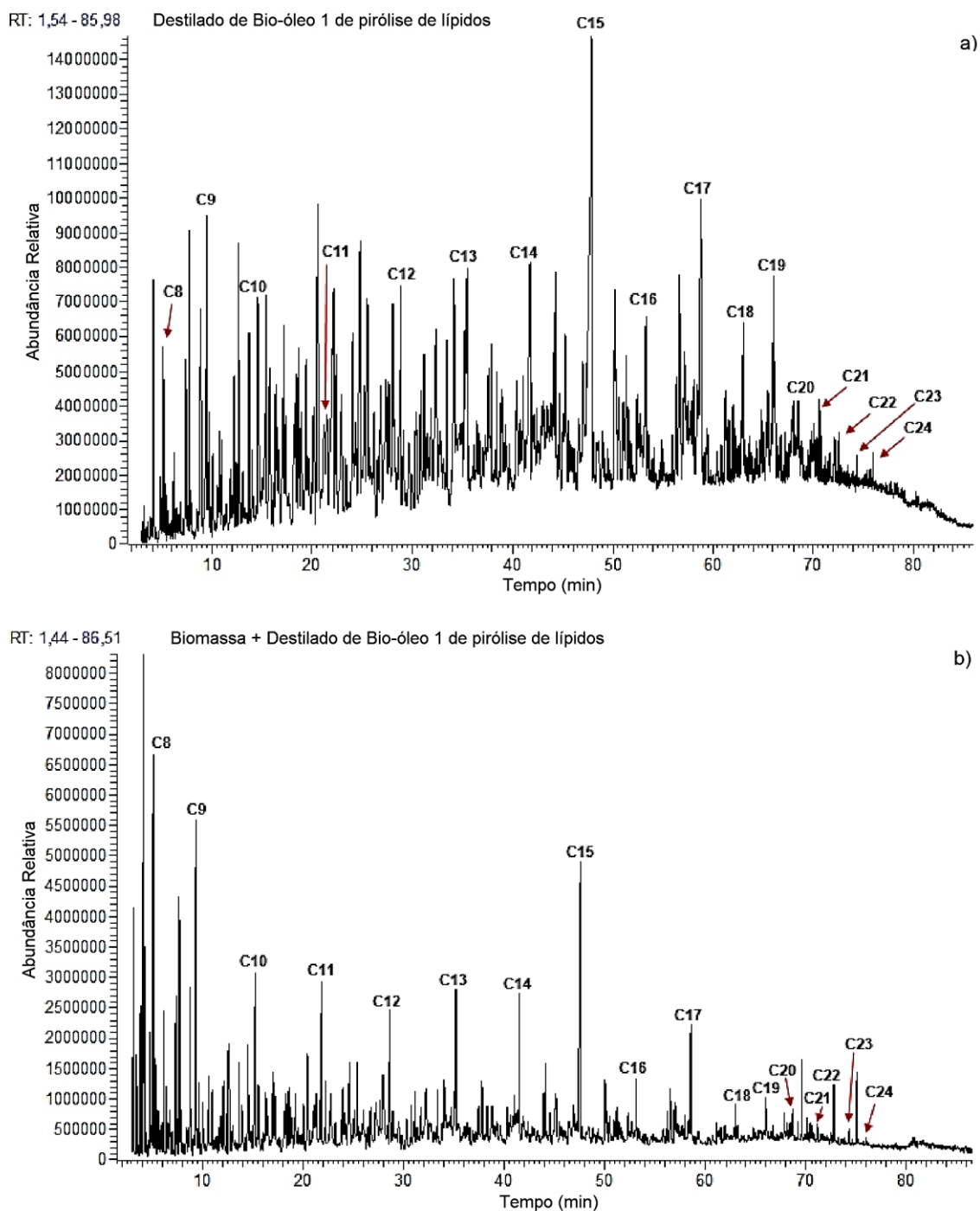


Figura 4.26: Perfis de hidrocarbonetos de a) destilado do bio-óleo de pirólise de lípidos e b) fase orgânica obtida por DS-CH da mistura de biomassa e lama LH7 na presença deste destilado

Os perfis cromatográficos das fases orgânicas obtidas por DS-CH de biomassa + lama LH7 ou de apenas biomassa na presença de uma mistura de bio-óleo de pirólise de pinho + gasóleo são comparados na Figura 4.27 com o perfil da fase orgânica obtida no ensaio de DS-CH de biomassa na presença de gasóleo.

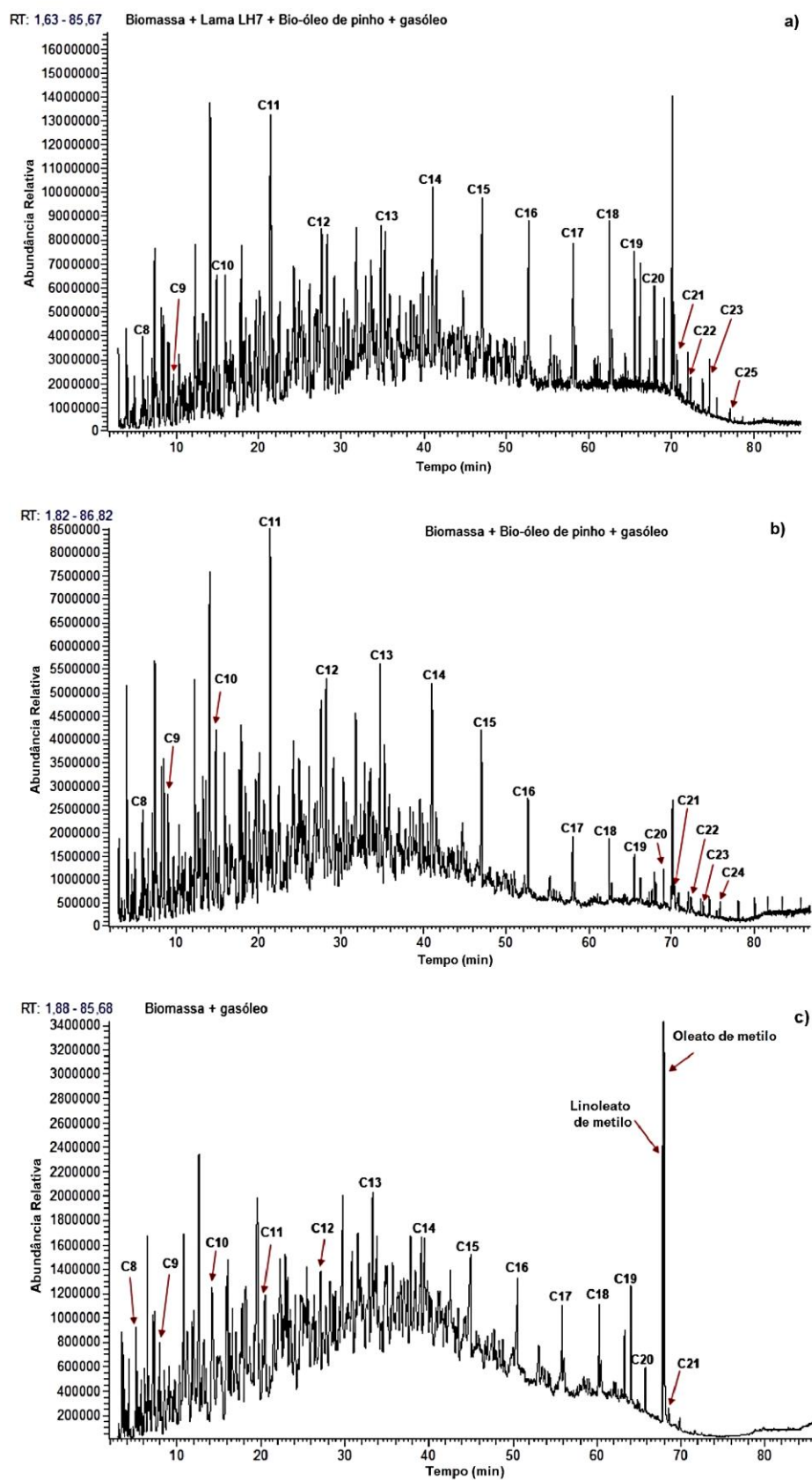


Figura 4.27: Perfis de hidrocarbonetos das fases orgânicas obtidas por DS-CH de: a) biomassa + lama LH7 + bio-óleo de pirólise de pinho + gás-óleo; b) biomassa + bio-óleo de pirólise de pinho + gás-óleo e c) bio-massa + gás-óleo

Nos ensaios com bio-óleo de pinho obtiveram-se concentrações elevadas de componentes voláteis na fase orgânica o que indica que apesar de este bio-líquido contribuir menos para o rendimento de fase orgânica do que o gasóleo, não deixa de influenciar a sua composição fornecendo alguns componentes voláteis apolares ou moderadamente polares.

A presença da lama LH7 traduziu-se num aumento de concentração de alguns componentes semi-voláteis que surgem para tempos de retenção superiores a 50 min e que apesar de não serem facilmente destiláveis por si só, podem ser arrastados pelos vapores dos compostos de ponto de ebulição inferior.

O efeito de diluição do gasóleo com o bio-óleo de pinho pode observar-se na diluição dos picos correspondentes aos ésteres metílicos do biodiesel mais concentrados na fase orgânica obtida apenas com gasóleo (alínea c) e em menor concentração nas fases orgânicas das alíneas a) e b).

O ensaio de DS-CH realizado apenas com biomassa e gasóleo demonstra que este processo pode ser utilizado apenas com biomassa como uma alternativa aos processos clássicos de carbonização a seco, ou de carbonização hidrotérmica (D. Kim et al., 2017; Strezov et al., 2007).

Os compostos presentes nas fases orgânicas obtidas por DS-CH incluem os compostos presentes nos líquidos adicionados, os compostos recuperados a partir das lamas, mas também uma variedade de outros compostos tipicamente formados durante processos termoquímicos.

A composição das fases orgânicas foi avaliada por comparação com uma série homóloga de hidrocarbonetos. Os fatores de resposta de cada composto detetado foram calculados por interpolação dos fatores de resposta dos dois hidrocarbonetos adjacentes em termos de tempo de retenção. Esta é uma aproximação pois a estrutura de cada composto influencia tanto o seu fator de resposta como o respetivo número de carbonos. No entanto esta abordagem permite fazer uma análise comparativa das diferentes fases orgânicas tendo em conta o contributo dos componentes minoritários, o que nem sempre é evidente apenas por análise do perfil cromatográfico.

Assim, as áreas dos compostos com tempos de retenção situados entre os tempos de retenção de dois hidrocarbonetos adjacentes foram somadas e convertidas em concentração por comparação com as concentrações dos dois hidrocarbonetos.

As concentrações de cada grupo de compostos são representadas em função do respetivo número de carbonos obtendo-se assim uma distribuição dos componentes das fases orgânicas em função do seu peso molecular, e em cada gráfico apresenta-se para efeitos de comparação a mesma distribuição para os líquidos adicionados em cada ensaio (Figuras 4.28 a 4.34).

Esta análise permite comparar com mais detalhe a composição das diferentes fases orgânicas obtidas no processo de DS-CH e como se relacionam com a composição do líquido combustível utilizado.

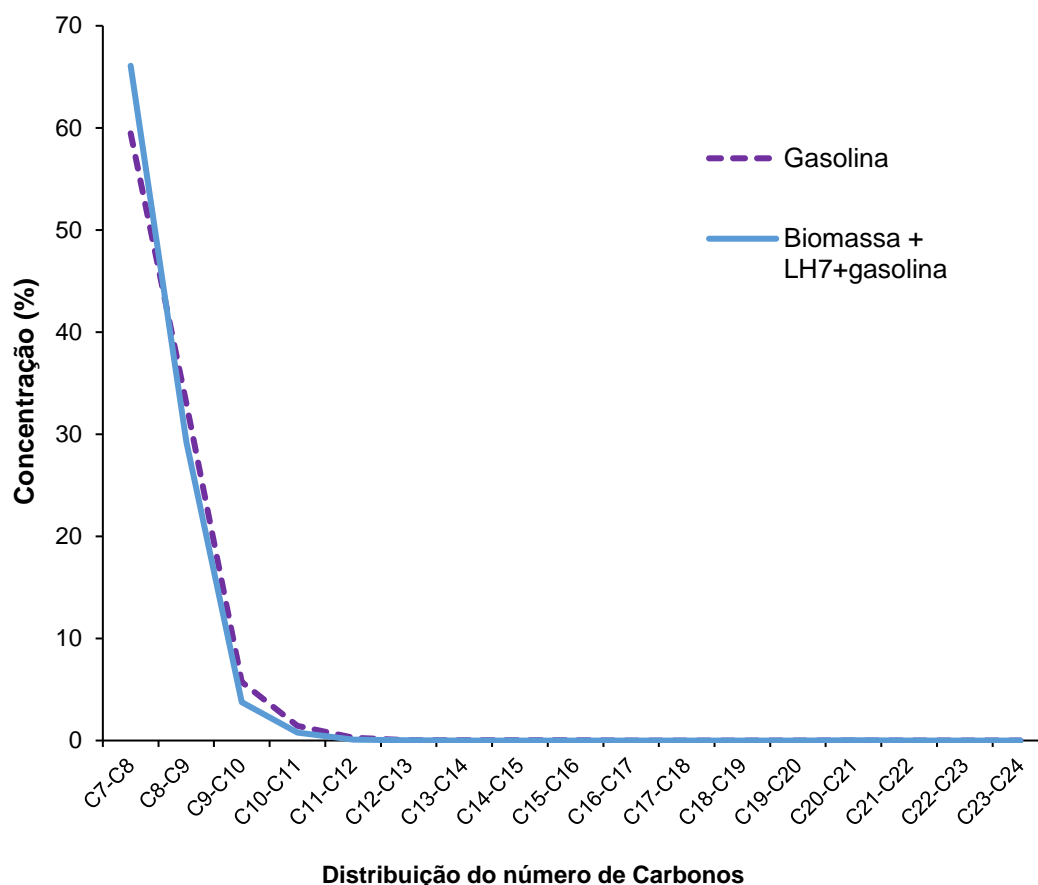


Figura 4.28: Distribuição do número de carbonos da fase orgânica obtida na DS-CH de biomassa + LH7 (10:1) + Gasolina e comparação com a mesma distribuição na gasolina

Na Figura 4.28 pode observar-se que a fase orgânica recolhida do processo de destilação e carbonização hidrotérmica da mistura de biomassa com lama LH7 e gasolina apresenta concentrações ligeiramente inferiores dos componentes com mais de 10 carbonos quando comparada com a gasolina, o que indica que mesmo com este líquido combustível bastante volátil a presença da biomassa traduz-se sempre numa redução das concentrações dos componentes mais pesados da fração líquida orgânica.

O mesmo efeito se pode observar na Figura 4.29 que compara a distribuição de número de carbonos do gasóleo e da fase orgânica obtida na DS-CH da mistura de biomassa com lama LH7 na presença de gasóleo. Os componentes até C17 apresentam maiores concentrações na fase orgânica enquanto os compostos com mais de 17 carbonos apresentam maiores concentrações no gasóleo. Em particular observa-se uma redução distinta dos componentes que eluem entre o C20 e o C23 e que, como já foi referido, correspondem aos ésteres metílicos presentes no gasóleo devido à fortificação com biodiesel. Estes ésteres metílicos podem sofrer descarboxilação durante o processo de DS-CH convertendo-se noutros produtos e podem ainda adsorver à estrutura carbonosa formada.

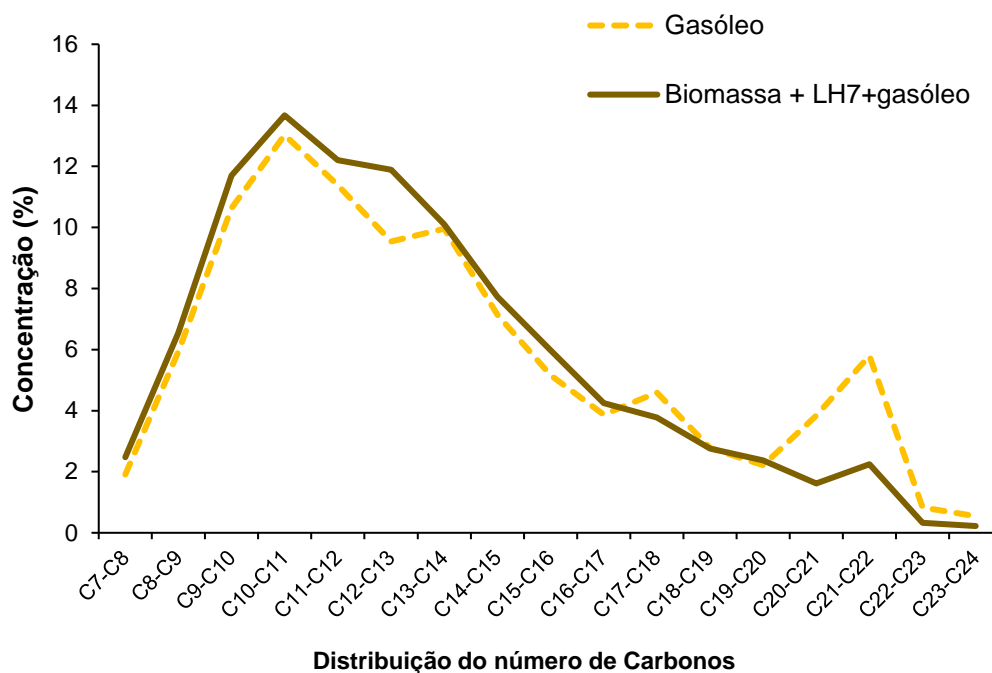


Figura 4.29: Distribuição do número de carbonos da fase orgânica da DS-CH de biomassa + LH7 (10:1) + Gasóleo, e comparação com a mesma distribuição no gasóleo.

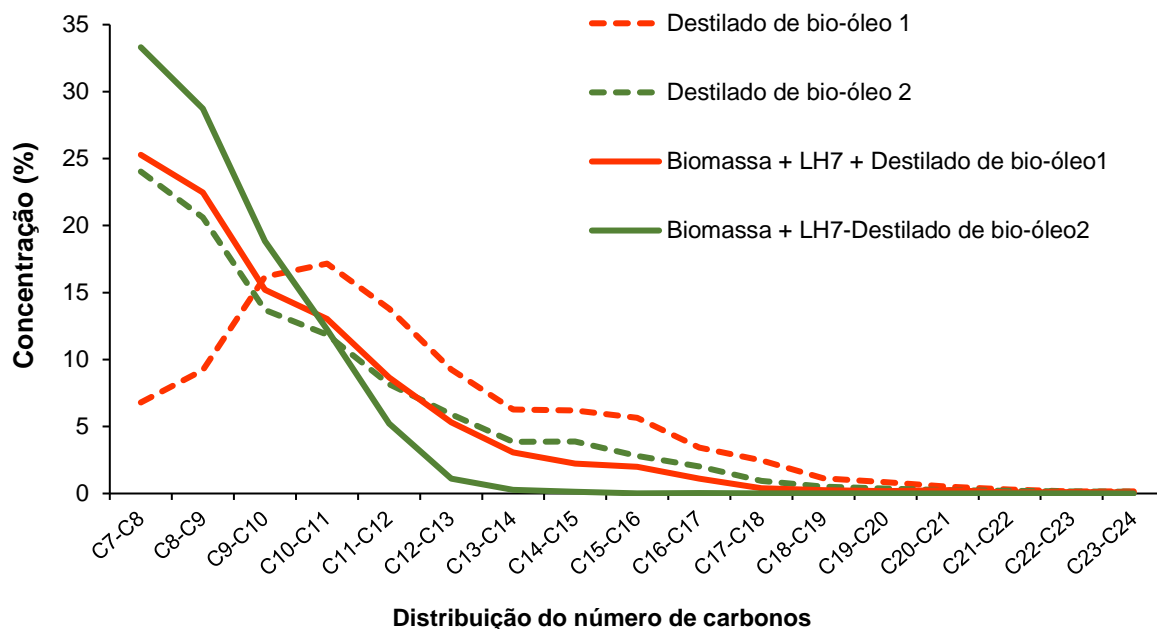


Figura 4.30: Distribuição do número de carbonos das fases orgânicas da DS-CH de biomassa + LH7 (10:1) na presença de destilados de bio-óleo da pirólise de óleo alimentar usado e comparação com a mesma distribuição nos 2 destilados utilizados nos ensaios.

A fase orgânica obtida com gasóleo ou destilados de bio-óleo da pirólise de lípidos apresentou uma distribuição de números de carbono mais ampla, que decorre da composição dos líquidos utilizados bem como da temperatura máxima atingida durante a sua destilação (Parkash, 2010).

Os destilados de bio-óleo de pirólise não são líquidos equivalentes pois a composição de cada destilado depende das condições de pirólise nas quais se produziu o bio-óleo e das condições da respetiva destilação (Ong & Bhatia, 2009).

Assim observou-se que o destilado de bio-óleo 1 apresenta uma distribuição quase normal de números de carbono centrada sensivelmente no C10-C11 e decrescendo para valores inferiores e superiores de números de carbono. O perfil observado na Figura 4.30 apresentou alguma assimetria pois não é possível determinar os hidrocarbonetos abaixo de 7 carbonos (até porque abaixo de 5 carbonos esses hidrocarbonetos são gases) e, portanto, podemos observar uma curva mais longa no sentido dos números de carbono superiores que se estende até ao C24.

A correspondente fase orgânica apresentou concentrações superiores dos hidrocarbonetos até são C10 e concentrações inferiores dos compostos com número de carbono superior, em particular a partir do C18.

Já o destilado de bio-óleo 2 apresentou uma distribuição de números de carbono mais semelhante a um decaimento exponencial entre o C7 e o C24, o que significa que foi obtido em condições mais severas de pirólise ou destilação. A fase orgânica correspondente teve um perfil semelhante, mas também aqui com concentrações mais elevadas dos componentes mais voláteis e concentrações vestigiais a partir do C14.

Na Figura 4.31 comparam-se as distribuições de número de carbonos das fases orgânicas obtidas a partir da mistura de biomassa com lama LH7 utilizando os diferentes líquidos combustíveis.

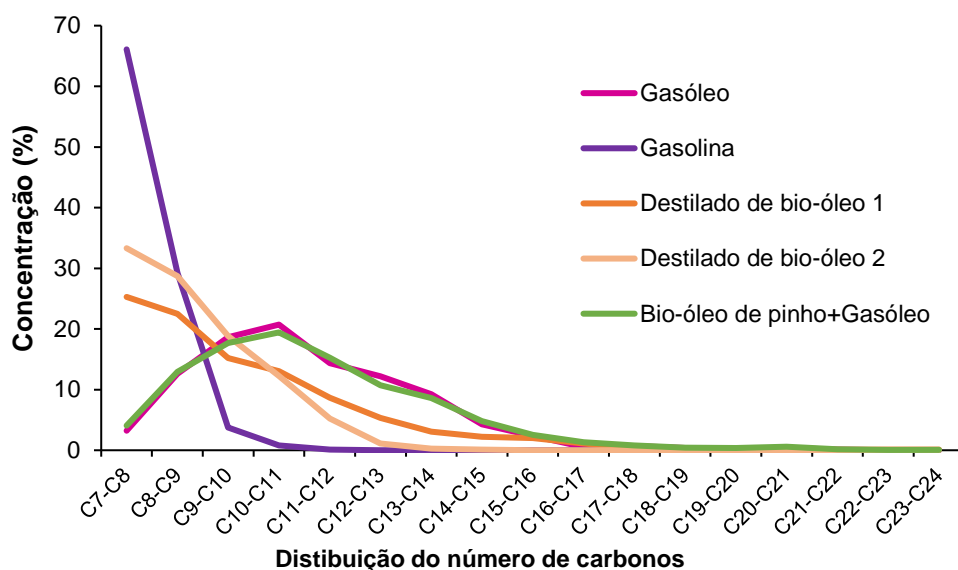


Figura 4.31: Distribuição do número de carbonos das fases orgânicas da DS-CH de biomassa + LH7 (10:1) com diferentes aditivos

Como se pode observar a fase orgânica obtida com mistura de bio-óleo de pinho + gasóleo apresenta uma distribuição idêntica à da fase orgânica obtida apenas com gasóleo apesar de o respetivo rendimento ter sido inferior. Este resultado indica que o bio-óleo de pinho não contribuiu para a composição da fase orgânica, de forma a provocar modificações significativas. Este resultado está de acordo com as características dos bio-óleos de pirólise de materiais lenhocelulósicos, cujos componentes mais voláteis são frequentemente ácidos orgânicos e outros compostos oxigenados solúveis em água (Krutof & Hawboldt, 2016).

As fases orgânicas obtidas com os destilados de bio-óleos da pirólise de lípidos apresentam características intermédias das observadas para as fases orgânicas obtidas com gasolina e com gasóleo. Estas fases apresentam concentrações de compostos com menos de 10 carbonos superiores às encontradas na fase orgânica obtida com gasóleo e concentrações de compostos com mais de 10 carbonos superiores às encontradas na fase orgânica obtida com gasolina.

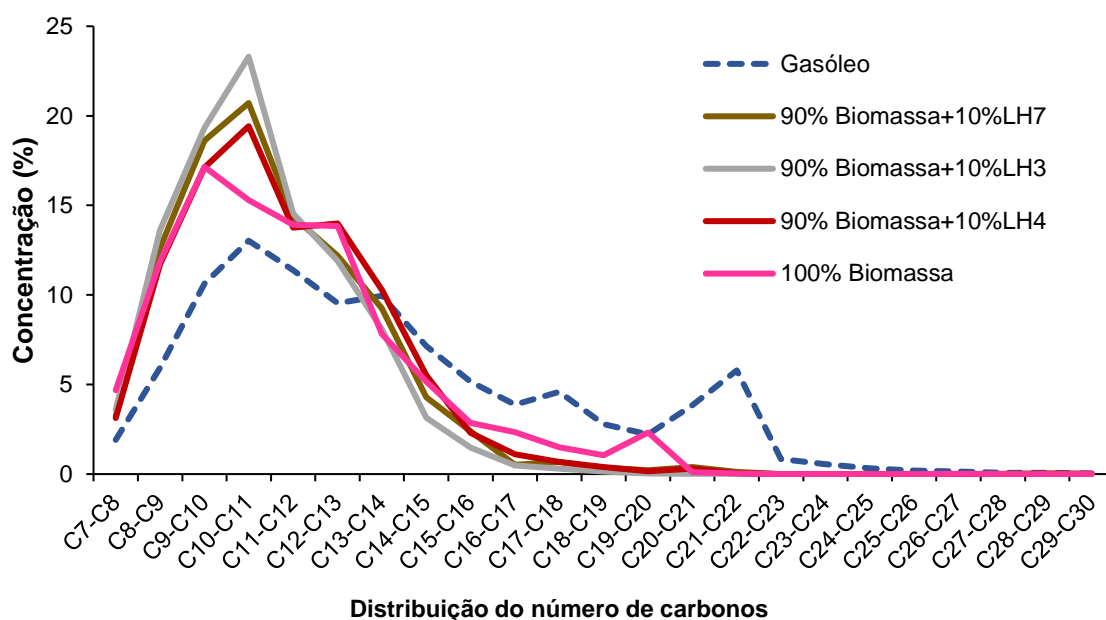


Figura 4.32: Distribuição do número de carbonos das fases orgânicas da DS-CH de biomassa simples e misturas de biomassa com diferentes lamas na presença de gasóleo.

Nos ensaios de DS-CH na presença de biomassa (simples ou aditivada com as lamas LH3, LH4 ou LH7), Figura 4.32, observa-se uma retenção dos compostos mais pesados no resíduo sólido pois na distribuição de números de carbono das correspondentes fases orgânicas os componentes com mais do que 15 carbonos estão presentes em concentrações mais baixas do que no gasóleo. As fases orgânicas com maior concentração de compostos voláteis foram as correspondentes às lamas LH3 e LH7, indicando uma maior suscetibilidade à degradação termoquímica.

Nos ensaios de DS-CH com as lamas a 100% (Figura 4.33), obtiveram-se fases orgânicas com distribuições de números de carbono muito semelhantes à do próprio gasóleo, o que é coerente com a origem fóssil destas lamas. Ao contrário da biomassa cujos polímeros são bastante suscetíveis à decomposição hidrotérmica as lamas contêm concentrações elevadas de hidrocarbonetos alifáticos e aro-

máticos, bastante menos reativos do que a celulose ou a lenhina. Os componentes das lamas presentes na fase orgânica são alguns hidrocarbonetos semi-voláteis que são co-distilados, bem como alguns produtos da degradação termoquímica das lamas.

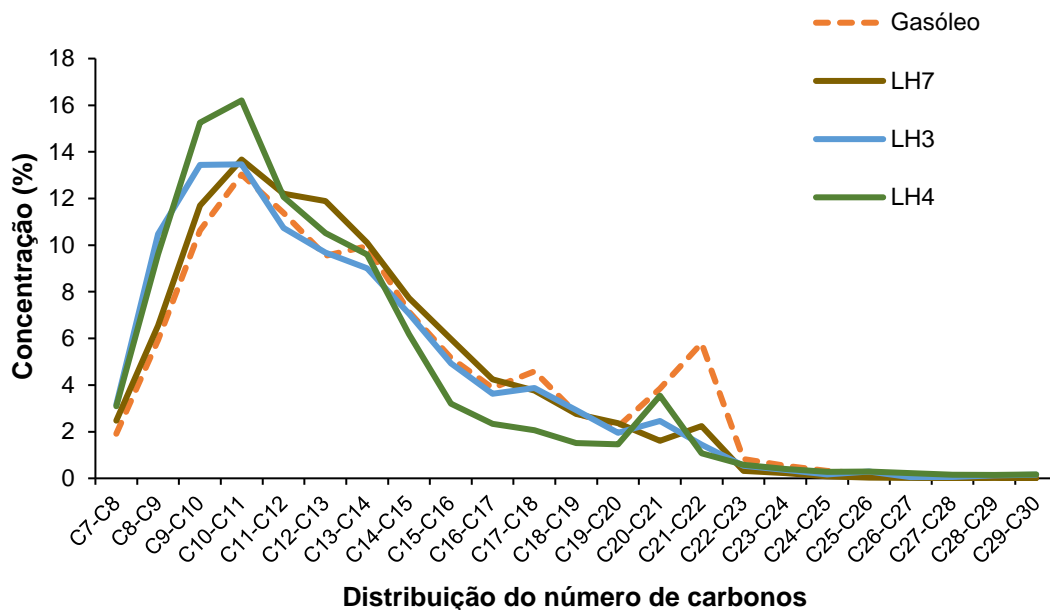


Figura 4.33: Distribuição do número de carbonos das fases orgânica da DS-CH de diferentes lamas de hidrocarbonetos na presença de gás-óleo

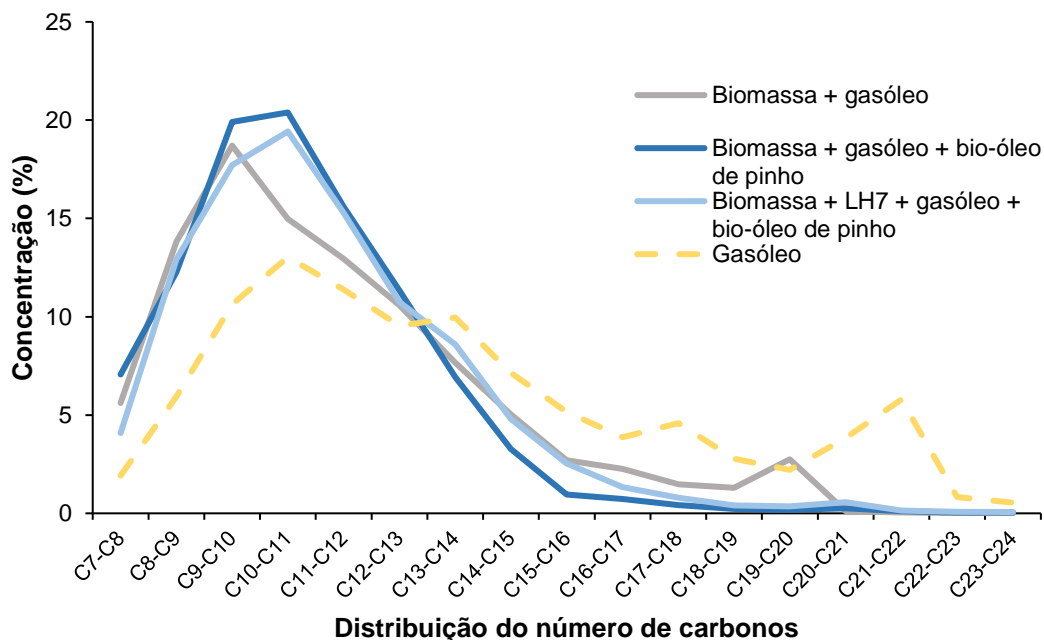


Figura 4.34: Distribuição do número de carbonos das fases orgânica da DS-CH de biomassa simples ou biomassa suplementada com lama LH7 na presença de uma mistura de gás-óleo e bio-óleo de pinho

Também as fases orgânicas obtidas na DS-CH de biomassa simples ou de biomassa suplementada com lama LH7, utilizando como líquido combustível uma mistura de bio-óleo de pinho e gasóleo, apresentaram maiores concentrações relativas de compostos voláteis do que o gasóleo. Esse efeito foi ainda mais evidente no caso da biomassa simples pois na presença da lama LH7 a composição deslocou-se um pouco na direção dos componentes mais pesados seja pela contribuição de componentes da lama seja por algum efeito de blindagem das interações entre o bio-óleo de pinho e a biomassa que possa ter ocorrido devido à presença da lama.

4.3.5 Caracterização dos produtos sólidos

Os rendimentos do resíduo carbonoso situaram-se entre os 23% (100% LH3+ gasóleo) e 57% (Biomassa+LH3 (10:1) + gasóleo). No caso da lama LH7 com biomassa e diferentes aditivos os rendimentos variaram entre 32 e 52% (gasolina e bio-óleo de pinho+gasóleo). Para além de alguma variabilidade no rendimento deste produto também as suas propriedades apresentaram algumas diferenças nos vários ensaios realizados, em particular entre os resíduos carbonosos obtidos na presença de biomassa ou na sua ausência (quando se utilizaram apenas as diferentes lamas). O aspeto destes resíduos é exemplificado na Figura 4.35, na qual se podem observar diferenças ao nível da cor e nível de agregação dos produtos representados.



Figura 4.35: Amostras de resíduo carbonoso obtido da DS-CH

Legenda: 1 – Biomassa+LH7 (10:1)+gasolina; 2 – Biomassa+bio-óleo de pinho+gasóleo(1:1); 3 – Biomassa+LH7 (10:1) +bio-óleo de pinho+gasóleo(1:1); 4 – Biomassa+gasóleo; 5 – Biomassa+LH3 (10:1)+gasóleo e 6 – LH3+gasóleo

Os resíduos carbonosos (ou carvões) foram também caracterizados quanto aos teores de hidrocarbonetos voláteis e não voláteis, teores de sólidos e de cinzas, composição elementar e poder calorífico e os resultados encontram-se nas Tabelas 4.10 a 4.13. As Tabelas foram divididas por tipo de ensaio realizado para mais fácil comparação e discussão de resultados.

Tabela 4.10: Composição e poder calorífico dos combustíveis sólidos obtidos por DS-CH de biomassa residual fortificada com lama LH7, na presença de diferentes líquidos combustíveis.

Biomassa de pinho + LH7 10:1 (m/m) com aditivo:					
	Gasolina	Gasóleo	Destilado de bio-óleo 1	Destilado de bio-óleo 2	Bio-óleo de pinho + Gasóleo
Teor de hidrocarbonetos voláteis (% tq)	10,8 ± 0,6	2,9 ± 0,5	12,5 ± 5,6	22,7 ± 0,3	14,8 ± 3,4
Teor de hidrocarbonetos não voláteis (% tq)	55,5 ± 2,5	59,3 ± 0,3	46,8 ± 5,4	59,5 ± 0,7	47,7 ± 5,9
Sólidos (% tq)	34,1 ± 3	37,8 ± 0,9	40,8 ± 11,0	17,8 ± 2,5	37,5 ± 9,3
Teor de cinzas (% tq)	6,8 ± 0,1	7,8 ± 0,7	8,6 ± 3,0	5,8 ± 2,5	5,6 ± 5,6
C (% tq)	50,6	65,1	60,5	64	69,5
H (% tq)	4,9	6,8	5,7	6,9	7,4
N (% tq)	0,2	0,2	0,3	0,4	0
S (% tq)	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2
O (% tq)	37	20	24,9	22,7	14,7
C (% bssc)	54,3	70,6	66,2	64	73,6
H (% bssc)	5,3	7,3	6,2	6,9	7,8
N (% bssc)	0,3	0,2	0,3	0,5	0
S (% bssc)	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
O (% bssc)	39,7	21,6	27,3	22,7	18,4
Poder calorífico superior (MJ/kg, bs)	23,61	33,22	30,90	33,05	30,74
Poder calorífico inferior (MJ/kg, bs)	22,55	31,76	29,60	31,56	29,14

Através da composição elementar e teor de cinzas podemos avaliar o poder calorífico do resíduo e verificar a sua possibilidade de valorização como combustível para queima direta ou incorporação em *pellets* ou briquetes (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015). No caso dos resíduos carbonosos obtidos a partir da mistura de lama LH7 e biomassa e diversos tipos de solventes, o teor de cinzas não foi muito elevado e situou-se entre 6 e 9%, como resultado do efeito de diluição pela biomassa. Estes valores são comparáveis aos encontrados na literatura para hidrocarvões obtidos por carbonização hidrotérmica de diferentes tipos de biomassa (T. Wang, Zhai, Zhu, Li, & Zeng, 2018).

Os carvões obtidos a partir da mistura de biomassa e lama LH7 apresentam teores de carbono elevados que foram superiores a 60% para todos os líquidos combustíveis utilizados exceto a gasolina.

Esta composição permite que estes carvões apresentem poderes caloríficos superiores a 30 MJ/kg, valores comparáveis a carvões obtidos por carbonização de misturas de resíduos de petróleo, biomassa e plásticos, a 460 °C (Ahmaruzzaman, 2008), ou a carvões fósseis de diferentes origens geográficas (Ghugare & Tambe, 2017).

A presença de bio-óleo de pinho traduziu-se numa redução do poder calorífico do carvão no entanto este resultado não está em acordo com os teores de carbono oxigénio e cinzas apresentados pelos carvões obtidos com gasóleo e com a mistura de gasóleo e bio-óleo de pinho.

Para os restantes produtos carbonosos observou-se uma boa correlação entre o poder calorífico medido e o teor de carbono em base seca como é comum ocorrer para materiais com teores de cinza comparáveis (Parikh, Channiwala, & Ghosal, 2005).

As características dos carvões obtidos por DS-CH de diferentes lamas, das misturas dessas lamas com biomassa e de apenas biomassa na presença de gasóleo são apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Composição e poder calorífico dos combustíveis sólidos obtidos por DS-CH de lamas oleosas, das suas misturas com biomassa, e de biomassa simples, na presença de gasóleo.

Gasóleo com diferentes misturas (100% lama e 100% biomassa e biomassa + diferentes lamas 10:1)							
	LH3	LH4	LH7	Biomassa	Biomassa +LH3 (10:1)	Biomassa +LH4 (10:1)	Biomassa+LH7(10:1) ¹
Hidrocarbonetos voláteis (% , tq)	1,9 ± 0,2	9,5 ± 2,3	16,7 ± 6,3	6,3 ± 5,3	14,7 ± 0,6	9,8 ± 1,4	2,9 ± 0,5
Hidrocarbonetos não voláteis (% , tq)	35,1 ± 1,3	75,8 ± 1,9	64,7 ± 5,9	60,1 ± 4,7	67,3 ± 3,5	70,3 ± 0,1	59,3 ± 0,3
Sólidos (% , tq)	63,0 ± 1,1	14,7 ± 0,3	18,6 ± 0,4	33,6 ± 9,9	17,9 ± 1,6	20,0 ± 1,5	37,8 ± 0,9
Cinzas (% , tq)	33,3 ± 0,6	9,5 ± 0,0	14,1 ± 0,2	20,1 ± 4,6	3,1 ± 0,1	3,8 ± 0,0	7,8 ± 0,7
C (% , tq)	56,2	70,4	71,9	57,5	71,2	72,1	65,1
H (% , tq))	6,6	10,6	11,0	7,3	9,4	9,0	6,8
N (% , tq)	0,5	1,5	0,7	0,4	0,6	0,4	0,2
S (% , tq)	3,1	0,6	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1
O (% , tq)	0,4	7,4	2,0	14,6	15,7	14,7	20,0
C (% , bssc)	84,3	77,8	83,7	72,3	73,5	75,0	70,6
H (% , bssc)	9,9	11,7	12,8	9,1	9,7	9,3	7,3
N (% , bssc)	0,7	1,7	0,8	0,5	0,6	0,4	0,2
S (% , bssc)	4,6	0,6	0,3	0,1	0,0	0,0	0,2
O (% , bssc)	0,6	8,2	2,3	18,0	16,2	15,3	21,6
Poder Calorífico Superior (MJ/kg, bs)	21,90	34,60	32,57	27,91	36,06	35,53	33,22
Poder Calorífico Inferior (MJ/Kg, bs)	20,48	32,32	30,20	26,35	34,04	33,59	31,76

¹ Dados apresentados na Tabela anterior

Os carvões obtidos nos ensaios que utilizaram apenas lamas e gasóleo apresentaram teores de cinzas mais elevados do que os carvões obtidos a partir de misturas de lamas com biomassa. Este

resultado seria expectável uma vez que as próprias lamas já apresentavam elevados teores de cinzas, em base seca (LH3 -16,4 %, LH4 - 26,2 %, e LH7 32%). No entanto, os carvões obtidos a partir da lama LH3 ou da biomassa simples apresentam valores de cinza muito elevados que não são explicáveis pelas características dos materiais de partida nem são coerentes com os teores de cinza dos carvões produzidos a partir das misturas de biomassa com lamas. Tendo em conta que se trata de uma biomassa residual que apresentava alguma contaminação com areia (justificando o seu teor de cinzas de 4,1%), e também a fração mineral das lamas provir de materiais contaminantes que nem sempre se encontram perfeitamente dissolvidos na lama, pode ter ocorrido nestes ensaios a utilização de uma amostra de lama e de biomassa que não estivessem perfeitamente homogeneizadas e que portanto apresentassem frações minerais ligeiramente mais elevadas, que se refletiram depois nesta propriedade dos correspondentes carvões.

Os valores de poder calorífico dos carvões obtidos a partir das lamas LH4 e LH7 foram superiores a 32 MJ/kg, valores superiores aos poderes caloríficos das mesmas lamas secas e que foram de 23,4 MJ/kg e de 23,9 MJ/kg, o que evidencia que no processo de DS-CH não ocorre apenas a destilação dos componentes mais voláteis e eliminação da água mas também uma reorganização dos componentes não voláteis através de um processo de carbonização hidrotérmica que provoca um aumento do teor de carbono e redução no teor de oxigénio. As lamas LH4 e LH7 apresentavam teores de carbono de 48,5 e 50,5% respetivamente, em base seca, enquanto os correspondentes carvões tiveram teores de carbono superiores a 70%, comparáveis com lignite (Yi et al., 2017).

O mesmo se verificou com os carvões obtidos a partir das misturas das lamas LH3 e LH4 com biomassa que também apresentaram teores de carbono superiores a 70% e valores de poder calorífico superiores a 35 MJ/kg apesar dos materiais de partida terem apresentado teores de carbono inferiores a 50%.

A composição dos carvões obtidos nos ensaios realizados com a mistura de gasóleo + bio-óleo de pinho a partir de biomassa simples ou biomassa suplementada com lama LH7 é comparada na Tabela 4.12, com a composição do carvão obtido a partir da mistura de biomassa + gasóleo.

A presença do bio-óleo de pinho não prejudicou a qualidade combustível do carvão obtido tanto a nível do teor de carbono (> 69%) como a nível do poder calorífico (> 30 MJ/kg).

Tratando-se de um óleo de pirólise com elevado teor de compostos oxigenados o que lhe confere baixo pH e alta reatividade (K. H. Kim et al., 2013), o processo de DS-CH pode ser utilizado no seu fracionamento, eliminação da água contida no bio-óleo e obtenção de um carvão com elevado poder calorífico.

A composição mineral dos carvões resultantes do processo de DS-CH foi também avaliada e os resultados obtidos apresentam-se nas Tabelas 4.13 a 4.15. Os elementos maioritários foram o cálcio, o ferro, o enxofre, o potássio e o silício. Os valores de cálcio (Ca) variaram entre 58 g/kg e 14 g/kg, ambos os valores foram obtidos com a lama LH3 em DS -TH apenas com gasóleo e em mistura de biomassa e lama.

Tabela 4.12: Composição e poder calorífico dos combustíveis sólidos obtidos por DS-CH de biomassa+gasóleo e gasóleo+bio-óleo de pinho (1:1) com biomassa e biomassa+LH7 (10:1)

	Biomassa ⁽¹⁾	Biomassa+ Bio-óleo pinho e Gasóleo (1:1)	Biomassa + LH7 (10:1) Bio- óleo de pinho e Gasóleo (1:1) ¹
Hidrocarbonetos voláteis (% , tq)	6,3 ± 5,3	11,7 ± 1,7	14,8 ± 3,4
Hidrocarbonetos não voláteis (% , tq)	60,1 ± 4,7	51,0 ± 2,1	47,7 ± 5,9
Sólidos (% , tq))	33,6 ± 9,9	37,3 ± 0,4	37,5 ± 9,3
Cinzas (% , tq)	20,1 ± 4,6	2,9 ± 0,0	5,6 ± 5,6
C (% , tq)	57,5	73,5	69,5
H (% , tq)	7,3	7,2	7,4
N (% , tq)	0,4	1,0	0,0
S (% , tq))	0,1	0,0	0,2
O (% , tq)	14,6	15,5	14,7
C (% , bssc)	72,3	75,7	73,6
H (% , bssc)	9,1	7,4	7,8
N (% , bssc)	0,5	1,0	0,0
S (% , bssc)	0,1	0,0	0,2
O (% , bssc)	18,0	15,9	18,4
Poder Calorífico Superior (MJ/kg, bs)	27,91	31,92	30,74
Poder Calorífico Inferior (MJ/Kg,bs)	26,35	30,37	29,14

¹ Dados apresentados na Tabela 4.9

Os valores de ferro e enxofre são também elevados, principalmente para os processos com lamas isoladamente, uma vez que estas têm na sua composição um elevado teor de enxofre como já referido (LH3 – 34,9 g/kg; LH4 – 12,5 g/kg e LH7 – 10,6 g/kg). O ferro também tem maior concentração nos processos em que há co-destilação apenas com lama.

Relativamente ao cálcio a diferença é mais notória nos carvões das lamas LH3 e LH7, sendo que para o carvão da lama LH7 os valores são praticamente iguais e pouco diferem da lama original (46,8 g/kg). No caso das lamas LH3 e LH4 os valores do cálcio em relação à lama original são muito diferentes, sendo que para LH3 aumentaram (de 43,3 g/kg para 58 g/kg) e para LH4 diminuíram bastante (de 46 g/kg para 31g/kg), no que diz respeito à DS-CH apenas com gasolina. Note-se que o cálcio se dissolve com facilidade e por isso no caso da lama LH4 que tem um teor de água elevado, com uma temperatura elevada, pode ter sido arrastado, quer para a fase aquosa ou orgânica.

Tabela 4.13: Composição mineral dos resíduos carbonosos obtidos da DS-CH de biomassa de pinho com LH7 na proporção de 10:1 (m/m) na presença de diferentes aditivos

Biomassa de pinho + LH7 (10:1) com aditivo:					
Metais (ppm)	Gasóleo	Gasolina	Destilado de Bio-óleo1	Destilado de Bio-óleo2	Bio-óleo pinho
Ca	40482,0	40848,6	37382,4	33134,8	19389,4
Fe	8653,8	8589,3	11444,4	7446,2	3968,0
S	8514,8	11456,5	5407,5	8361,9	5032,3
K	5853,8	6133,6	6892,4	4340,8	2698,6
Si	4781,7	5957,9	6670,9	5211,2	2734,5
Zn	1469,0	1433,2	2111,9	1314,9	834,7
Cl	1209,3	2765,4	4137,4	1770,1	1136,9
Ti	1178,1	1116,0	1290,7	939,3	557,6
V	619,7	607,1	391,2	537,3	304,3
P	542,3	359,0	721,0	490,8	-
Cu	393,9	367,3	509,8	313,2	194,7
Sc	144,1	136,9	159,5	125,6	86,9
Cr	141,7	150,2	205,0	138,5	-
Ni	85,0	84,7	126,3	55,3	-
Ba	51,8	66,3	214,5	-	-

Relativamente ao cálcio a diferença é mais notória nos carvões das lamas LH3 e LH7, sendo que para o carvão da lama LH7 os valores são praticamente iguais e pouco diferem da lama original (46,8 g/kg). No caso das lamas LH3 e LH4 os valores do cálcio em relação à lama original são muito diferentes, sendo que para LH3 aumentaram (de 43,3 g/kg para 58 g/kg) e para LH4 diminuíram bastante (de 46 g/kg para 31g/kg), no que diz respeito à DS-CH apenas com gasolina. Note-se que o cálcio se dissolve com facilidade e por isso no caso da lama LH4 que tem um teor de água elevado, com uma temperatura elevada, pode ter sido arrastado, quer para a fase aquosa ou orgânica.

Os componentes inorgânicos, mais relevantes, encontrados em carvões de pirólise com lamas oleosas e lignite, foram silício, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, potássio, enxofre e nalguns casos sódio e titânio (G. Hu et al., 2017; Q. Zhang et al., 2018).

Os valores de silício são bastante elevados para o caso dos resíduos das lamas com gasóleo, potenciando assim o aumento do seu teor de cinzas quando sujeitos a combustão (S. Zhang et al., 2017).

Tabela 4.14: Composição mineral dos resíduos carbonosos obtidos da DS-CH de lama e biomassa com lama na presença de gásóleo

Gásóleo com diferentes misturas (100% lama e 100% biomassa e biomassa + diferentes lamas 10:1)							
Metais (ppm)	LH3	LH4	LH7	Biomassa + Gásóleo	Biomassa + LH3	Biomassa + LH4 +	Biomassa + LH7
Ca	58042,7	31082,8	40130,2	33681,7	14155,4	20035,4	40482,0
Fe	45628,2	10318,4	21640,0	4660,7	673,9	1714,0	8653,8
S	34907,6	12516,7	10640,5	2252,0	1203,5	1147,9	8514,8
Si	14759,7	10295,9	17907,4	24845,3	1811,6	3774,2	4781,7
Cl	7814,6	1519,4	1997,9	1487,7	641,3	747,1	1209,3
Zn	7098,8	1481,0	1505,7	1260,3	88,5	155,7	1469,0
Ti	4304,8	1656,9	3107,3	1784,6	85,8	312,9	1178,1
Ba	4186,8	-	137,7	81,5	-	-	51,8
K	3012,6	1770,8	3497,7	8865,9	2673,6	4420,6	5853,8
V	2440,5	182,3	422,2	368,7	-	24,4	619,7
Cu	1650,5	501,2	1074,0	256,9	53,8	107,4	393,9
Mn	724,7	-	-	-	-	-	-
Ni	595,3	-	106,3	-	-	-	85,0
P	592,2	5368,6	2607,2	-	-	337,7	542,3
Cr	531,4	116,3	117,3	492,5	-	-	141,7
Sr	398,4	75,9	69,6	41,5	10,3	12,2	47,1
Pb	377,7	91,1	491,8	872,6	-	12,3	33,1
Mo	297,9	10,5	16,2	6,8	7,4	7,9	29,0
Sc	280,0	175,7	161,6	96,6	129,3	95,0	144,1
Sn	133,9	50,6	38,6	13,3	10,5	8,3	15,2
Bi	118,2	2,7	28,3	-	-	-	9,6
Co	110,8	-	-	-	-	-	-
Sb	110,1	9,6	15,4	-	-	-	-

Tabela 4.15: Composição mineral dos resíduos carbonosos obtidos da DS-CH de biomassa e biomassa com lama na presença de gásóleo e bio-óleo de pinho

Metais (ppm)	Biomassa + LH7 (10:1) + Bio-óleo pinho e Gásóleo (1:1)	100% Biomassa + Bio-óleo de pinho e Gásóleo (1:1)
Ca	19389,4	25833,1
S	5032,3	645,4
Fe	3968,0	315,9
Si	2734,5	2511,4
K	2698,6	5159,0
Cl	1136,9	602,6
Zn	834,6	31,6
Ti	557,6	14,8
V	304,3	-
Cu	194,7	45,1
Sc	86,9	100,2

4.4 Diagrama de van Krevelen só com resíduo carbonoso e lama

O diagrama de van Krevelen, relativo aos resíduos carbonosos da DS-CH, bem como das matérias primas sólidas e semi-sólidas envolvidas no processo, apresenta-se na Figura 4.36.

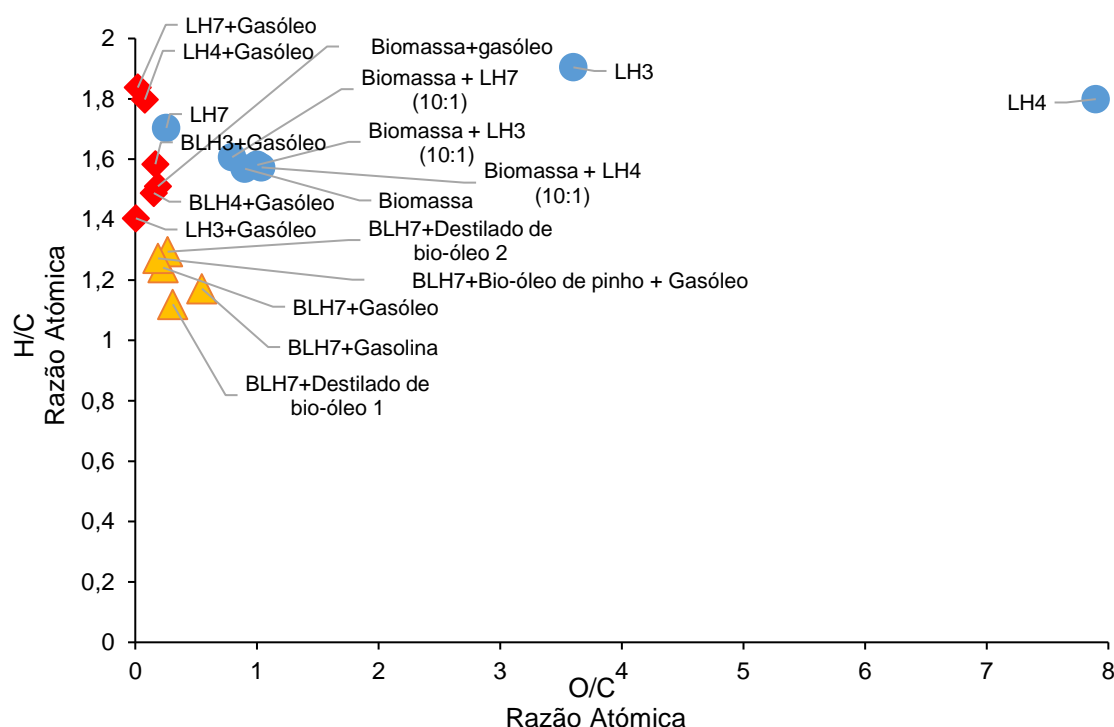


Figura 4.36: Diagrama de van Krevelen correspondente aos produtos sólidos e semi-sólidos utilizados no processo de DS-CH e aos carvões obtidos (numa base tal e qual).

Legenda: Matéria-prima – círculo azul; carvões obtidos por DS-CH de 90% biomassa de pinho + 10% de lama LH7 (BLH7), na presença de diferentes líquidos combustíveis – triângulo laranja; carvões obtidos com 100% lama, 100 biomassa de pinho ou 90% de biomassa de pinho + 10% de diferentes lamas (BLH3 e BLH4) na presença de gasóleo – losango vermelho

Como a composição elementar considerada para efeitos do diagrama de van Krevelen diz respeito às matérias-primas e produtos tal como utilizados e obtidos no processo, as lamas LH3 e LH4 apresentaram razões O/C muito elevadas, decorrentes do seu teor de água superior a 80%.

Já a lama LH7 que apresentava à partida um teor de água de 8,7% e um elevado teor de hidrocarbonetos não voláteis, situou-se numa região do diagrama próxima dos carvões obtidos no processo, ou seja esta lama já era, no seu estado bruto um material com um teor de carbono comparável a um carvão fóssil. No entanto o seu elevado teor de cinzas (32%) tem um efeito prejudicial no seu poder calorífico e a sua viscosidade dificulta a sua mistura com outros combustíveis e a sua admissão a sistemas de combustão ou gaseificação.

As misturas das três lamas com biomassa apresentaram razões O/C em torno de 1, por efeito de diluição com biomassa, o que corresponde a uma redução importante para as lamas LH3 e LH4 e um aumento deste parâmetro no caso da lama LH7, um que a razão O/C da biomassa é superior à desta lama.

Todos os carvões obtidos apresentam uma razão O/C inferior à das misturas que lhes deram origem o que significa que ocorreu alguma desoxigenação dos materiais e que pode estar associada à perda de água mas que também se deve a alguma descarboxilação e desidrogenação dos materiais (Y. Lin et al., 2017).

A desidrogenação associada à formação de derivados insaturados e aromáticos foi particularmente evidente para os carvões obtidos a partir das misturas de biomassa com lama LH7, com diferentes líquidos combustíveis pois este processo, o que parece indicar que a interação da lama com a biomassa favoreceu esses processos. Na ausência de biomassa (DS-CH de lamas com gasóleo) obtiveram-se carvões com razões H/C superiores aos materiais de partida (Lamas LH7 e LH4), o que indica que para estas misturas as reações de descarboxilação e desmetanação predominaram sobre reações de desidrogenação (Zhai et al., 2017).

De notar que os carvões obtidos apresentam razões O/C comparáveis ao carvão fóssil mas razões H/C ligeiramente superiores o que lhes confere um poder calorífico também superior (Chen et al., 2018). Este valor elevado da razão H/C destes carvões pode explicar-se por uma degradação mais suave da biomassa que não favorece a desidrogenação e pela possível deposição/adsorção de hidrocarbonetos não voláteis na estrutura carbonosa.

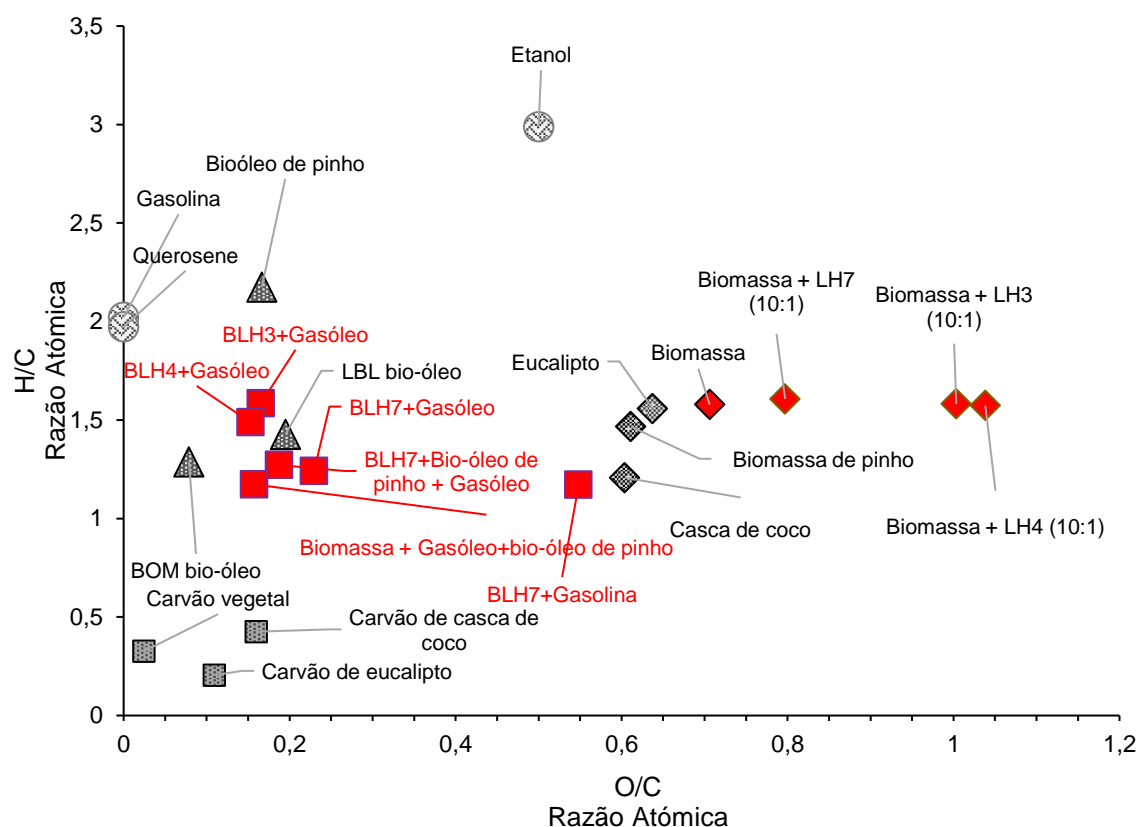


Figura 4.37: Diagrama de van Krevelen com valores da DS-CH de biomassa e LH7 (símbolos a vermelho) em comparação com os da literatura (símbolos cinza) (Ahmad & Subawi, 2013; Galhano dos Santos, Bordado, & Mateus, 2016)

Legenda: a) matérias primas - losangos; b) combustíveis fósseis líquidos - círculos; c) bio-combustíveis líquidos - triângulos; d) carvões de pirólise e DS-CH - quadrados

No diagrama de van Krevelen da Figura 4.37, comparam-se as composições das misturas de lamas com biomassa e dos carvões resultantes da sua DS-CH com as composições de diferentes biomassas, carvões vegetais, bio-óleos de pirólise e alguns combustíveis líquidos.

Enquanto as misturas de biomassa e lamas apresentam uma razão O/C superior a diversas biomassas lenhocelulósicas simples pois a presença da lama aumenta o teor de oxigénio por aumento do teor de humidade, os carvões obtidos por DS-CH apresentam razões O/C comparáveis a carvões vegetais mas razões H/C bastante superiores, aproximando-se dos valores encontrados em bio-óleos de pirólise (Ahmad & Subawi, 2013; Galhano dos Santos et al., 2016; Y. Lin et al., 2017)

4.5 Balanço energético do processo

Neste trabalho propôs-se um novo processo de valorização de lamas de hidrocarbonetos em conjunto com biomassa residual, com o propósito de fracionamento de um resíduo para a sua valorização energética.

Na Tabela 4.16, apresentam-se os valores de energia obtidos por um quilograma de matéria-prima processada, tendo em conta os rendimentos dos produtos formados e os respetivos valores de poder calorífico específico.

Considerou-se que no processo à escla industrial poderiam ocorrer 5% de perdas de massa nos passos de recolha, transferência e armazenamento dos produtos do processo.

Tabela 4.16: Energia obtida através do processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica de um kg de matéria sólida ou semi-sólida, e dos respetivos produtos produzidos

	Energia obtida em kJ por 1kg de matéria processada por DS-CH			
	Gás	Fase Orgânica	Sólido	Energia total
Biomassa+LH7+ gasóleo	512,5	22867,4	8204,2	31584,1
Biomassa+LH7+ gasolina	279,4	20053,6	7132,6	27465,5
Biomassa+LH7+destilado de bio-óleo de lípidos	233,9	15081,3	10842,6	26157,8
Biomassa+LH7+bio-óleo de pinho + gasóleo	228,0	6419,1	14677,4	21324,6
Biomassa +LH3+gasóleo	388,1	9756,8	19593,7	29738,6
Biomassa+LH4+gasóleo	324,8	13841,2	15990,5	30156,5
LH3+gasóleo	n.a	19001,0	4876,7	23877,7
LH4+gasóleo	n.a	9223,6	11983,3	21206,9
LH7+gasóleo	n.a	24100,9	9737,2	33838,1
Biomassa+bio-óleo de pinho +gasóleo	955,7	6744,6	11825,5	19525,8
Biomassa+gasóleo	300,6	16635,9	11516,4	28452,9

n.a – não avaliado

O processo em que se obteve maior quantidade de energia foi com 100% de lama LH7 com gasóleo (34 MJ) seguida da mistura de biomassa com a lama LH7 e gasóleo (32 MJ). Os valores mais

baixos verificam-se para o processo com a adição de o bio-óleo de pinho, seja só com 100% de biomassa (19 MJ) ou 90% de biomassa com 10% de lama LH4 (21 MJ).

Na Tabela 4.17 apresentam-se os valores de recuperação de energia totais e individuais, de forma a avaliar a contribuição energética de cada produto obtido no processo, em relação à energia total disponível nas matérias-primas.

Tabela 4.17: Valores de recuperação de energia total e por produto obtido da DS-CH

	Recuperação de Energia (%)			
	Total	Gás	Fase Orgânica	Carvão
Biomassa+LH7+ gasóleo	90,6	1,6	72,4	26,0
Biomassa+LH7+ gasolina	86,0	1,0	73,0	26,0
Biomassa+LH7+destilado de bio-óleo de lípidos	85,3	0,9	57,7	41,5
Biomassa+LH7+bio-óleo de pinho + gasóleo	83,3	1,1	30,1	68,8
Biomassa +LH3+gasóleo	86,2	1,1	28,3	56,8
Biomassa+LH4+gasóleo	87,9	1,1	45,9	53,0
LH3+gasóleo	95,8	0,0	79,6	20,4
LH4+gasóleo	92,4	0,0	43,5	56,5
LH7+gasóleo	103,4	0,0	71,2	28,8
Biomassa+bio-óleo de pinho +gasóleo	77,0	4,9	34,5	60,6
Biomassa+gasóleo	82,6	1,1	58,5	40,5

A recuperação de energia dos produtos totais relativamente às matérias-primas foi sempre superior a 80%, o que nos proporciona uma possível aplicação energética de todos os produtos obtidos. O produto que apresenta uma maior recuperação energética é a fase orgânica (entre 30 e 80%), enquanto no carvão se concentrou 20 a 69% da energia das matérias-primas. Em cada ensaio, a fração recuperada na fase orgânica foi sempre superior à recuperada no carvão, com exceção dos processos envolvendo bio-óleo de pinho. Nos diferentes ensaios observou-se que a um decréscimo da energia recuperada na fase orgânica correspondeu um aumento da energia recuperada no carvão o que evidencia que o carbono contido nas matérias-primas, se reparte de forma complementar entre estas duas fases, de forma variável, e em função da composição das misturas iniciais.

O valor relativo ao processo de DS-CH da mistura de lama LH7 com gasóleo é superior a 100% indicando que neste ensaio se obtiveram produtos de grande densidade energética e pode ter ocorrido uma subavaliação das energia das matérias primas.

Para o cálculo da eficiência energética foram calculados os gastos de energia no processo apresentados na Tabela 4.18, em particular, calculou-se a energia necessária à destilação da fase aquosa (a partir de valores de referência para a água), a energia necessária à destilação da fase orgânica (a partir de valores de referência para a gasolina ou o gasóleo), a energia consumida na conversão de

biomassa/lama em carvão (a partir de (Ábrego et al., 2018)) e a energia necessária para aquecer o carvão à temperatura máxima do ensaio (300 °C).

Tabela 4.18: Gastos de energia para a obtenção de gás, fase orgânica e carvão, através da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica dos diversos ensaios realizados.

	Gastos de energia no processo (kJ)					
	Evaporação da Fase Aquosa	Destilação do líquido	Aquecimento do sólido	Conversão da matéria-prima em carvão	Total	Total considerando perdas de 40% de dissipação
Biomassa+LH7+ gás-óleo	340,0	325,1	335,6	470,0	1470,7	2058,9
Biomassa+LH7+ gasolina	187,9	309,6	360,4	470,0	1327,8	1858,9
Biomassa+LH7+destilado de bio-óleo de lípidos	380,0	297,6	337,7	470,0	1485,3	2079,5
Biomassa+LH7+bio-óleo de pinho + gásóleo	735,1	243,3	319,4	470,0	1767,8	2475,0
Biomassa +LH3+gás-óleo	285,2	253,3	335,6	470,0	1344,0	1881,6
Biomassa+LH4+gásóleo	355,0	274,5	335,6	470,0	1435,2	2009,2
LH3+gásóleo	792,1	249,6	488,0	470,0	1999,7	2799,6
LH4+gásóleo	1046,1	196,1	488,0	470,0	2200,2	3080,3
LH7+gásóleo	243,1	275,4	488,0	470,0	1476,6	2067,2
Biomassa+bio-óleo de pinho +gásóleo	857,8	243,0	319,4	470,0	1890,2	2646,3
Biomassa+gásóleo	269,3	288,2	341,1	470,0	1368,6	1916,1

Na Tabela 4.19 encontram-se os valores de eficiência energética (η em %) para cada condição do processo, baseado nos valores anteriores e considerando a equação proposta por Guo e colaboradores (Fang Guo, Wang, & Yang, 2017),(equação 4.5 descrita no parágrafo 4.2.6.13).

A partir destes dados foi calculada a eficiência energética do processo (Tabela 4.19) cujos valores se encontram próximos da literatura, tomando como comparação o caso da pirólise de algas (entre 92 e 56%) (Fang Guo et al., 2017).

Tabela 4.19: Eficiência energética do processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica

Eficiência energética (η em %)					
Biomassa +LH7 + gasóleo	Biomassa +LH7 + gasolina	Biomassa +LH7 +destilado de bio-óleo de lípidos	Biomassa +LH7 + bio-óleo de pinho + gasóleo	Biomassa +LH3 +gasóleo	Biomassa +LH4 +gasóleo
85,6 %	81,2%	79,9%	76,0%	81,7%	83,0%
LH3+gasóleo	LH4+gasóleo	LH7+gasóleo	Biomassa + bio-óleo de pinho + gasóleo	Biomassa +gasóleo	
86,1%	81,5%	97,3%	69,7%	78,3%	

Apesar de considerados os gastos de energia do processo e as perdas por dissipação associadas o processo de DS-CH a partir da lama LH7 + gasóleo apresentou uma eficiência muito próxima de 100% que pensamos relacionar-se, tal como referido anteriormente, com alguma sobreavaliação do poder calorífico dos produtos obtidos ou uma subavaliação da energia contida na mistura inicial que podem resultar de uma baixa homogeneidade destas amostras.

Globalmente trata-se de um processo com uma eficiência energética elevada e que ainda pode ser melhorada caso a fase aquosa recolhida seja valorizada em processos de digestão anaeróbia (Y. Zhou, Engler, & Nelles, 2018).

4.6 Conclusões

O processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica proposto neste trabalho, teve como objetivo a valorização de um resíduo de tratamento complexo.

Através da mistura das lamas de hidrocarbonetos com biomassa e o seu tratamento térmico na presença de um líquido combustível de baixo custo, obteve-se um carvão de poder calorífico elevado, semelhante aos carvões de pirólise (21,9 e 35,5 MJ/kg), e uma fração orgânica com características combustíveis de elevado poder calorífico (entre 37,5 e 45,4 MJ/kg).

A recuperação de energia pode ainda ser melhorada com a valorização energética dos gases produzidos e conduzindo a fase aquosa para digestão anaeróbia.

Os valores obtidos para a eficiência do processo permitem equacionar a sua utilização numa escala industrial.

Neste processo a lama pode ser processada sozinha ou encarada como um aditivo na carbonização de biomassa, solução desejável para lamas com elevado teor de cinzas.

O processo pode também ser encarado como um método de fracionamento de bio-óleos de pirólise, recuperando a sua fração destilável diluída no líquido combustível e recuperando os compostos mais pesados sob a forma de um carvão comparável com carvão fóssil.

Para balanço final fez-se a divisão do processo em três categorias de acordo com a matéria-prima processada e os produtos obtidos, para melhor analisar o efeito de cada componente no processo.

Desta forma nas Figuras 4.38, 4.39 e 4.40, apresenta-se um balanço mássico e energético para as seguintes condições: biomassa com lama LH7 e diversos combustíveis coadjuvantes e biomassa com lama LH3 e LH4 e gasóleo; diferentes lamas e gasóleo, e o efeito do bio-óleo de pinho na biomassa com gasóleo.

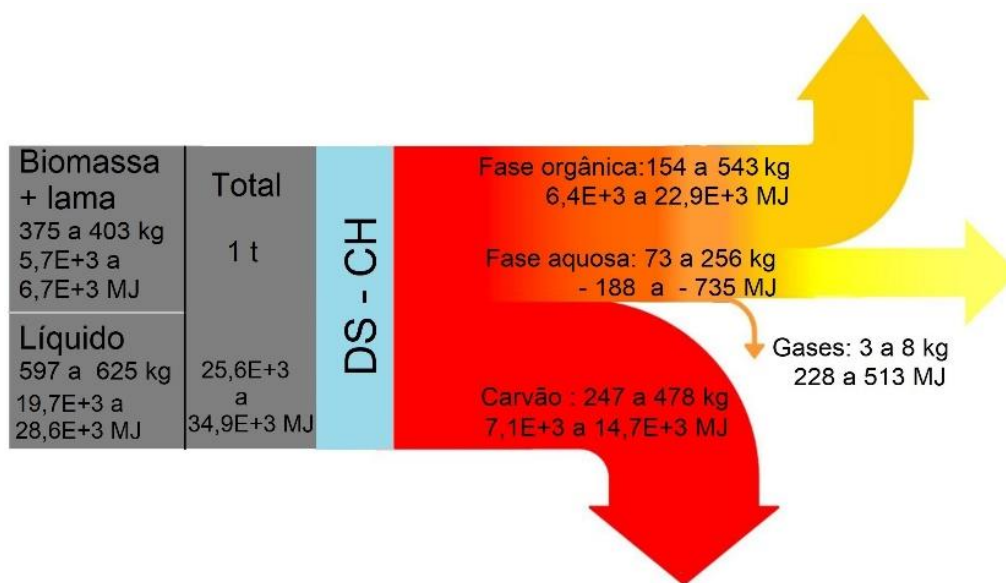


Figura 4.38: Balanço mássico e energético do processo de DS-CH biomassa com lama LH7 e diversos combustíveis coadjuvantes e biomassa com lama LH3 e LH4 e gasóleo

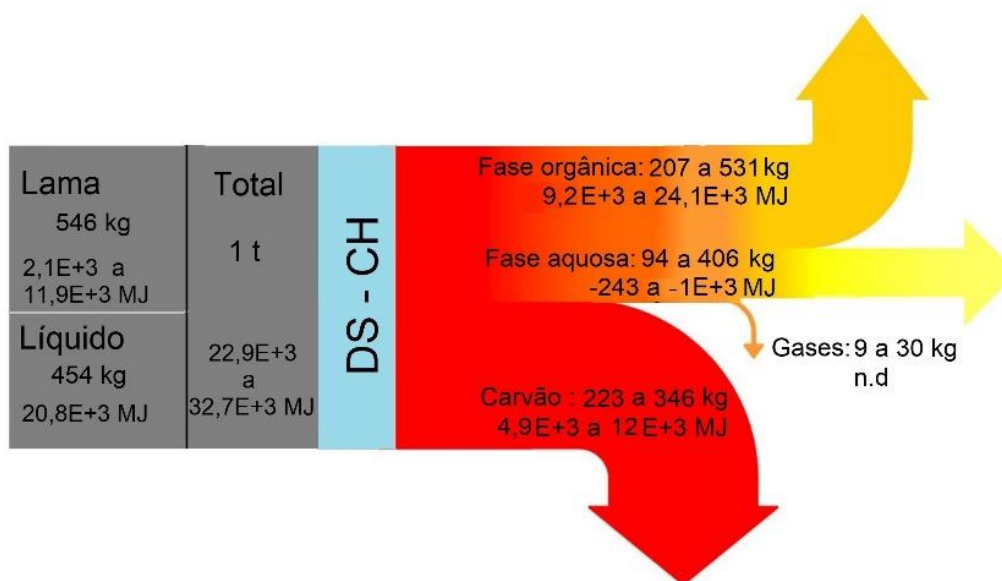


Figura 4.39: Balanço mássico e energético do processo de DS-CH para as diferentes lamas com gasóleo

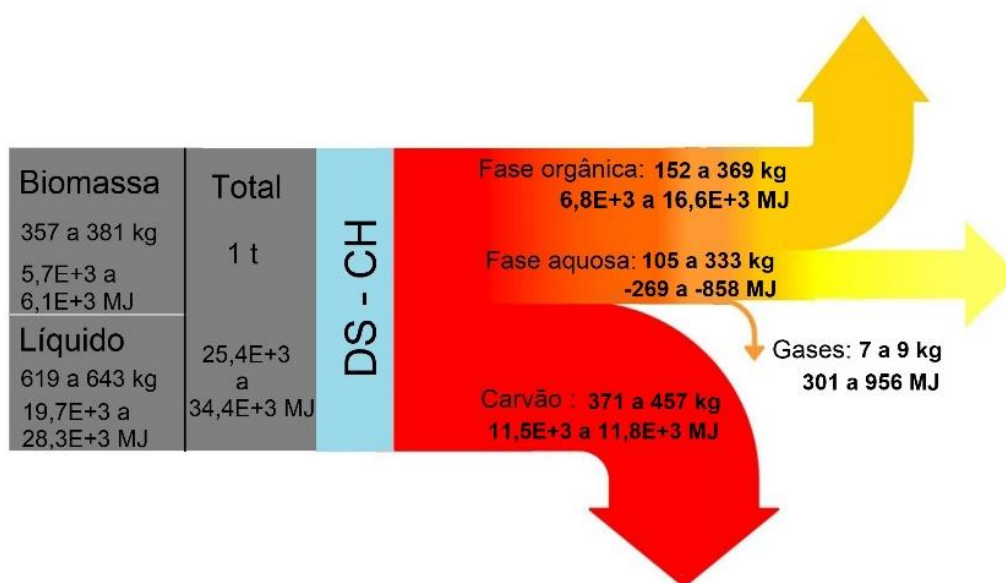


Figura 4.40: Balanço mássico e energético do processo de DS-CH para a biomassa na presença de gasóleo e gasóleo com bio-óleo de pinho

5.1 Introdução

Os *pellets* são dos biocombustíveis sólidos mais interessantes uma vez que combinam uma elevada densidade energética com padrões de qualidade que asseguram um fácil manuseamento e transporte. Estes podem ajudar a reduzir a deposição de resíduos em aterro, por incorporação dos mesmos na sua manufatura, bem como reduzir as emissões de gases de efeito de estufa. Os *pellets* apresentam ainda facilidade de produção e manuseamento, resultando da sua utilização vantagens sob diferentes pontos de vista. (García-Maraver, Popov, & Zamorano, 2011).

Geralmente, os *pellets* são feitos de resíduos de madeira (normalmente serrim), no entanto as diversas políticas que promovem a utilização dos *pellets* e a sua eficiência económica, conduziram ao aumento do interesse em explorar diferentes matérias primas e aditivos de forma a melhorar as suas propriedades mecânicas, o seu poder calorífico e/ou emissões produzidas. Com um espectro abundante de matérias primas para a produção de *pellets*, estes acabam também por reduzir a dependência de combustíveis fósseis (P. T. Ferreira et al., 2014). A adição de resíduos enriquecidos em carbono à biomassa melhora a capacidade energética dos *pellets* e usando um combustível com teor energético elevado significa que se consegue produzir a mesma quantidade de energia com uma menor quantidade de matéria prima. A escolha da mistura torna-se extremamente importante uma vez que influencia significativamente as propriedades dos *pellets* e as suas condições de combustão. O uso de CDRs como matéria prima alternativa para a produção de *pellets* já foi estudada. A sua mistura com lamas, ou com outros materiais agregadores ou de elevado poder calorífico é uma forma de enriquecimento dos *pellets*. Neste contexto, encontram-se na literatura estudos de mistura de lamas secas com serradura (10:1) e adição de asfalto como elemento de ligação e com elevado poder calorífico (W. S. Chen, Chang, Shen, & Tsai, 2011). Foram também estudadas misturas de lamas de esgoto com três tipos de material lenhoceluloso: madeira de abeto, madeira de cânfora e palha de arroz em mistura de 50% v/v (L. Jiang et al., 2016). Neste estudo foi comparada a sua eficiência energética. A densidade energética aumentou em todos os *pellets* com a adição de lama, passando de 20 a 24% quando em comparação com os *pellets* sem lamas. Apesar dos valores de adição elevados em termos de conteúdo de resíduos, estes podem ser aplicados em caldeiras industriais.

Os resíduos de madeira reciclada provenientes de construções ou demolições, maioritariamente resíduos de madeira ou paletes, foram também estudadas e os resultados foram promissores em relação ao poder calorífico obtido, quando em comparação com *pellets* de madeira simples. No entanto, a quantidade de cinzas produzidas e as características das mesmas constituem aspetos negativos, ainda que respeitando os limites padrão (M. U. Hossain, Leu, & Poon, 2016).

Adicionalmente, foram estudados como alternativa ou aditivos a *pellets*, pneus, borracha, plásticos ou mesmo cortiça (Emadi, Iroba, & Tabil, 2016; P. T. Ferreira et al., 2014; Krupp & Vesa, 2011; L. J R Nunes, Matias, & Catalão, 2013). Em alternativa, lamas orgânicas ou oleosas também foram adicionadas a *pellets* (W. S. Chen et al., 2011; Hou et al., 2014; Pampuro et al., 2017). As emissões e poder calorífico foram verificados em todos os casos e os valores obtidos permitiram aferir do potencial de interesse da incorporação destes resíduos em *pellets* com o consequente desvio da sua deposição em aterro. O uso de *pellets* enriquecidos pode ser benéfico para a indústria ou uso doméstico, dependendo das suas características e mais especificamente das emissões geradas e, pelo que se revela atual e de interesse o estudo de aditivos que melhorem as propriedades dos *pellets* e que avaliem a sua influência ao nível das emissões, cinzas produzidas e custos. (Kafle et al., 2017).

As emissões de gases provenientes da queima dos *pellets*, quando misturados com outros materiais para além de biomassa lenhocelulósica é a maior preocupação e alvo de estudo, uma vez que os produtos aditivos podem conter elementos que durante a combustão aumentem o valor das emissões e partículas totais em suspensão. No entanto, a utilização de catalisadores como redutores destas emissões tem sido estudada e aplicada com sucesso, originando assim *pellets* de elevada qualidade energética e menor emissão de gases e partículas totais em suspensão (Lim, Phan, Roddy, & Harvey, 2015).

Outro aspeto bastante relevante são as cinzas produzidas, escórias e as incrustações que podem provocar danos em caldeiras. Em processos industriais, o rendimento energético e económico da caldeira é de extrema importância e a manutenção excessiva devido a incrustação torna-se um custo acrescido para as empresas que vêm assim reduzida a sua capacidade produtiva. Nestas circunstâncias é importante que as cinzas sejam reduzidas e tenham uma composição minoritária de metais pesados (Baernthaler, Zischka, Haraldsson, & Obernberger, 2006). A utilização de catalisadores como dolomita (carbonato de cálcio e magnésio) e calcário, é também uma forma de reduzir as incrustações e melhorar a qualidade dos *pellets* (Kafle et al., 2017).

O objetivo deste trabalho consiste em caracterizar o comportamento em termos energéticos e a nível de emissões gasosas e da composição das cinzas de *pellets* obtidos pela mistura de resíduos de biomassa enriquecida com carvões de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica. O principal objetivo desta incorporação consistiu em aumentar o poder calorífico dos *pellets* através de um resíduo tratado, que de outra forma seria encaminhado para aterro. Tal abordagem vem igualmente de encontro ao preconizado pela mais recente legislação comunitária, a qual visa a implementação de uma economia circular em detrimento de uma economia linear.

5.2 Materiais e métodos

Os *pellets* analisados neste estudo foram produzidos em pequena escala, utilizando-se para tal uma misturadora rotativa (Figura 5.1) e uma peletizadora da marca EuroTools, de 15 kW (Figura 5.2). Os testes de combustão foram efetuados numa caldeira de combustão de 16 kW. A escolha deste valor de potência baseou-se em trabalhos experimentais anteriores, para a otimização das condições de funcionamento da caldeira (R. M. A. Ferreira, 2009). As emissões de gases resultantes foram analisadas com equipamento Multi Gas Analyzer (Horiba PG 305E SRM) e as cinzas obtidas analisadas pela técnica de Fluorescência de Raios X (XRF).



Figura 5.1: Misturadora rotativa



Figura 5.2: Peletizadora

5.2.1 Matéria prima

Foi utilizada biomassa de pinheiro para a produção dos carvões provenientes da DS-CH de biomassa e LH7 com gasóleo, assim como para a produção de *pellets*, embora de lotes diferentes e sendo a biomassa dos *pellets* uma biomassa residual. Os *pellets* produzidos foram: *pellets* 100% de resíduos de biomassa e *pellets* com 10% de incorporação de carvão de lamas oleosas. Os *pellets* compostos exclusivamente com 100% de biomassa foram produzidos apenas para referência e termo de comparação. É de salientar que através da utilização de resíduos de biomassa, o custo de produção pode ser reduzido. No entanto, a qualidade desta matéria prima é pobre uma vez que na sua constituição apresentava vestígios de metais e plásticos. Este facto tem um impacto negativo nas propriedades de agregação e na composição das cinzas. A biomassa, em ambos os casos, foi embalada de fábrica e manteve-se nestas condições até à sua utilização. Após aberta a embalagem, o restante material não utilizado foi armazenado em embalagem plástica fechada, ao abrigo da humidade e de qualquer contacto com material que causasse alterações das suas propriedades.

O carvão incorporado nos *pellets* foi obtido por destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH) da mistura de biomassa e lamas oleosas LH7 (10:1) com gasóleo, conforme descrito no capítulo 4, armazenado em frascos de vidro, tapados e ao abrigo da luz, até à sua incorporação.

Na Figura 5.3 podemos ver as distintas matérias utilizadas neste trabalho.



Figura 5.3: Matéria prima utilizada na produção de carvão e *pellets* respetivamente: 1 - Biomassa para produção de carvão; 2 - biomassa para produção de *pellets* e 3 - carvão de carbonização hidrotérmica.

5.2.2 Ensaios de combustão

Os *pellets* 100% Biomassa CMC e 10:1 Biomassa CMC + Carvão de DS-TH foram submetidos a ensaios de combustão. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Flúidos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, Campus de Azurém.

A instalação experimental utilizada é apresentada na Figura 5.4.

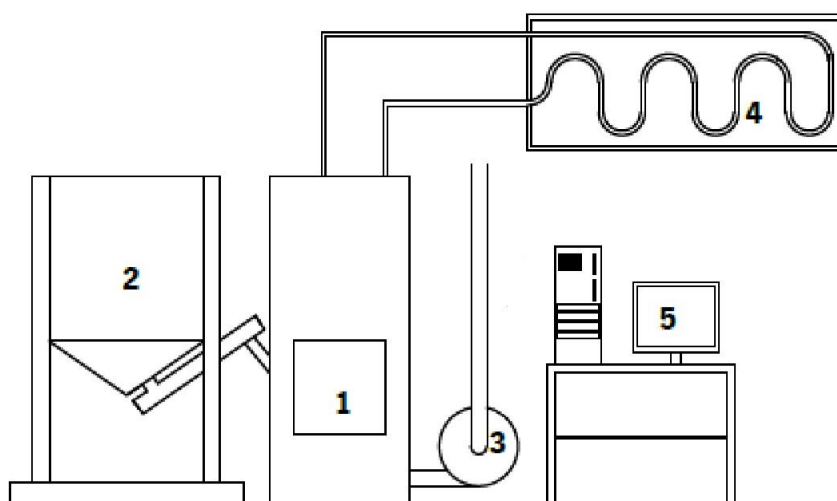


Figura 5.4: Configuração da instalação experimental utilizada nos ensaios de combustão
(adaptado de (Nobre, 2014))

Esta instalação é composta por:

1. Caldeira, que inclui o sistema de ignição, o queimador, a câmara de combustão e o permutador de calor;
2. Sistema de alimentação, composto por um depósito e um parafuso sem fim de transporte de *pellets*, colocados sobre uma balança;
3. Sistema de exaustão, correspondente a um ventilador e uma conduta de exaustão que passa por uma placa de orifício;
4. Sistema de dissipação de calor, formado por um circuito de água circulada por uma bomba e arrefecida através de um ventilo-convetor;
5. Sistema de aquisição de dados e controlo da caldeira;

Cerca de 3 kg de *pellets* foram colocados no sistema de alimentação. As temperaturas atingidas durante a combustão foram medidas através de termopares:

- Temperatura da água do circuito de dissipação de calor, à entrada e à saída da caldeira;
- Temperatura dos gases nos vários tubos de fumo da caldeira, junto à câmara de inversão e junto à câmara de combustão;
- Temperatura de exaustão dos gases ao nível da chaminé, na sonda de captação de gases para análise;
- Temperatura de grelha;
- Temperatura da resistência de ignição.

Iniciou-se o funcionamento da caldeira utilizando o *software* LabView. Registou-se o tempo de início e fim do ensaio, a massa inicial e final de *pellets* e o *software* registou as temperaturas dos

diferentes termopares no decorrer de todo o ensaio, de forma a ser possível definir a zona de estabilidade da combustão e o consequente início da medição dos efluentes gasosos.

5.2.3 Processo de peletização

Os *pellets* foram produzidos através de uma peletizadora de pequena escala com alimentação manual de eixo e com capacidade de 400 kg/h. Durante a preparação do material, a biomassa foi misturada com o aditivo usando um tambor rotativo. A homogeneidade da mistura foi avaliada visualmente após o processo. De forma a obter uma mistura homogênea entre a biomassa e carvão obtido a partir das lamas oleosas enriquecidas em carbono, a velocidade de rotação foi fixa a 100 rpm durante 8 min. Para prevenir a obstrução da máquina de peletização, usou-se biomassa simples e óleo lubrificante entre cada lote, de forma a lubrificar os orifícios de passagem e as facas de corte (Figura 5.5).



Figura 5.5: Pormenor dos orifícios de passagem da peletizadora e respetiva engrenagem de rotação

5.2.4 Caracterização da matéria prima e *pellets*

As amostras de matéria prima e *pellets* foram analisadas quanto a:

- Teor de humidade foi realizado de acordo com a normas BS EN 14474-2: 2009;
- Teor de hidrocarbonetos voláteis, hidrocarbonetos não voláteis e teor de sólidos realizados através da adaptação da metodologia utilizada para lamas de hidrocarbonetos descrita por E.A. Taiwo e J. A. Otolurin (Taiwo & Otolurin, 2009);
- Teor de cinzas pela adaptação da norma ASTM-D482-03;
- Análise elementar segundo as normas EN15104: 2011, com exceção do teor de oxigénio (parágrafo 3.2.8.5) e teor de enxofre segundo a norma EN 15289: 2011;
- Elementos minerais por análise XRF;

- Poder calorífico de acordo com a norma EN 14918: 2009, o Poder Calorífico Inferior foi determinado por cálculo segundo a norma ASTM E711 e
- Análise termogravimétrica.

Uma vez que o Poder Calorífico superior foi calculado numa base seca, fez-se também o cálculo em base tal e qual com base na equação proposta pelo *Biomass Energy Data Book* (2011)

Como os produtos avaliados são compostos lenho celulósicos foi determinado também o teor de voláteis, norma BS EN 15148 de cinzas, norma BS EN 14775, e o carbono fixo por diferença.

As propriedades e características dos *pellets* produzidos foram analisadas de acordo com a legislação portuguesa. Os *pellets* foram medidos em comprimento e diâmetro de acordo com a norma EN 16127. A durabilidade de todos os *pellets* foi testada de acordo com a norma EN 25210.

5.2.5 Caracterização das cinzas

A composição das cinzas foi analisada por XRF e foram determinados os índices para previsão de comportamentos das cinzas durante a combustão, nomeadamente: índice de alcalinidade (*Alkalis index*); razão base/ácido (*Ratio base/acid*); metais alcalinos totais (*Total Alkalis*); %Sílica (%*Sílica*); razão sílica/alumínio (*Si/Al*); índice de escória (*Slagging index*); índice de incrustação (*Fouling index*) e o índice de viscosidade da escória (*Slag viscosity index*). Estes índices são descritos por vários autores e permitem a avaliação do comportamento das cinzas durante a combustão e as possíveis consequências no depósito (Blomberg, 2007; P. Ferreira, 2016; Pronobis, 2005; Salgueiro, 2014).

5.2.6 Eficiência energética

Após a combustão foi calculada a eficiência energética da combustão dos *pellets* de acordo com a norma EN 14785:2006 (EN 14785:2003, 2003).

5.2.7 Caracterização dos gases de exaustão

As emissões de gases foram analisadas nos dois produtos de combustão de forma a comparar o efeito dos aditivos na biomassa. Os valores foram novamente comparados com a legislação Portuguesa.

5.2.8 Descrição dos procedimentos analíticos

No capítulo 3, parágrafo 3.2.8, fez-se a descrição dos procedimentos analíticos utilizados para determinação dos parâmetros caracterizados para os materiais e produtos obtidos nesse capítulo. Uma

vez que os parâmetros aqui analisados são os mesmos bem como as normas utilizadas, apenas detalhamos neste capítulo os procedimentos que dizem respeito a novas normas utilizadas, para os diferentes parâmetros medidos.

5.2.8.1 Teor de Matéria volátil

O teor de matéria volátil da amostra foi determinado com base no procedimento da norma BS EN 15148:2009. O teor em matéria volátil foi determinado numa mufla (Nabertherm) à temperatura de 900 ± 10 °C, numa atmosfera pobre em oxigénio. Em primeiro lugar realizou-se a calcinação do cadinho de porcelana e respetiva tampa na mufla à temperatura acima referida durante 7 min, para remover qualquer contaminante orgânico. Seguidamente, o cadinho com tampa, foi arrefecido até à temperatura ambiente e pesado (m_1) na balança analítica (Mettler Toledo AB204-S, $d=0,1$ mg). Adicionou-se aproximadamente 1 g de amostra e pesou-se o conjunto cadinho + tampa + amostra (m_2). Após a pesagem, colocou-se o conjunto na mufla, à mesma temperatura de calcinação, durante 7 minutos. O conjunto foi pesado (m_3) depois de arrefecer até à temperatura ambiente.

A Equação 5.1 permite calcular o teor de matéria volátil presente na amostra, MV (%). Este é determinado através da razão entre a massa de amostra que se perdeu por gaseificação e a massa de amostra introduzida na mufla. A massa de amostra que foi gasificada é calculada através da diferença entre a massa de resíduo, após gaseificação e a massa inicial de amostra.

$$MV(\%) = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

em que MV é a matéria volátil em % (m/m); m_1 a massa do cadinho com tampa vazio, m_2 a massa do cadinho com tampa, com a amostra e m_3 a massa do cadinho com tampa, mais a amostra após o ensaio.

5.2.8.2 Teor de cinzas

O teor de cinza da amostra LH1 foi determinado com base numa adaptação do procedimento da norma BS EN 14775:2009.

O teor em cinzas da amostra foi determinado através da combustão completa na mufla (Nabertherm), à temperatura de 550 ± 10 °C, com a presença de oxigénio do ar em excesso relativamente à necessidade estequiométrica. Em caso de combustão incompleta, as cinzas apresentam material orgânico associado, o processo considera-se terminado quando as cinzas apresentam uma tonalidade branca, ou até atingir massa constante.

O cadinho de porcelana foi calcinado a 550 ± 10 °C, durante 60 minutos. Após ser retirado da mufla e arrefecido até temperatura ambiente, foi pesado (m_4) na balança analítica (Mettler Toledo AB204-S, $d=0,1$ mg). Ao cadinho adicionou-se cerca de 1 g de amostra e pesou-se o conjunto cadinho + amostra (m_5). Posteriormente, a amostra foi incinerada na mufla a 550 ± 10 °C durante 120 minutos.

Após este período de tempo, o cadinho foi retirado da mufla, sendo arrefecido até temperatura ambiente e pesado (m_6). O cadinho com a amostra é então colocado na mufla por um período de ± 20 minutos até ser atingida massa constante.

O teor de cinzas A (%) na amostra é definido como a razão entre a massa de cinza e a massa de amostra introduzida na mufla para incinerar completamente e encontra-se representado na Equação 5.2:

$$A(\%) = \left(\frac{m_6 - m_4}{m_5 - m_4} \right) \times 100 \quad (5.2)$$

em que A é o teor de cinzas em % (m/m); m_4 a massa do cadinho vazio, m_5 a massa do cadinho, com a amostra e m_3 a massa do cadinho mais a amostra o ensaio.

5.2.8.3 Teor em carbono fixo

A determinação do teor em carbono fixo, CF (%), foi feita por diferença entre 100% e a soma dos teores, em %, de cinza (A (%)) e matéria volátil (MV (%)). Esta relação está discriminada na Equação 5.3:

$$CF(\%) = 100 - (A(\%) + MV(\%)) \quad (5.3)$$

em que CF é o teor de carbono fixo em % (m/m); A, o teor de cinzas em % (m/m) e MV a matéria volátil expressa em % (m/m).

5.2.8.4 Dimensão dos pellets

O comprimento (mm) e diâmetro (mm) dos pellets foram determinados retirando 20 pellets de forma aleatória e medindo com uma craveira, de acordo com a norma ONORM M 7135. Os valores finais são as médias e respetivos desvios padrão dos 20 pellets medidos.

5.2.8.5 Poder calorífico

O poder calorífico superior foi determinado por leitura direta em base seca e posteriormente calculado em base tal e qual através da Equação 5.4 (Boundy et al., 2011):

$$PCS_{tq} = PCS_{bs} \times (1 - M) \quad (5.4)$$

em que PCS_{tq} corresponde ao valor pretendido do poder calorífico em base tal e qual (MJ/kg); PCS_{bs} , o valor do poder calorífico superior determinado em base seca (MJ/kg) e M o teor de humidade expresso em valor absoluto arredondado até às décimas.

5.2.8.6 Índices para previsão de comportamentos das cinzas *durante* a combustão

Através da análise da composição química das cinzas, podemos avaliar a qualidade do combustível e também os efeitos que produzem na caldeira contribuindo para a sua maior ou menor eficiência (L. J R Nunes, Matias, & Catalão, 2016).

Os índices utilizados neste trabalho foram os que a seguir se indicam e cujas fórmulas são apresentadas.

5.2.8.6.1 Índice de Alcalinidade

$$AI(kg MJ^{-1}) = \frac{Na_2O + K_2O}{PCS} \quad (5.5)$$

em que Na_2O e K_2O são respetivamente as concentrações de óxido de sódio de potássio em %, e PCS o poder calorífico superior do combustível em MJ/kg.

5.2.8.6.2 Razão base/ ácido

$$R_{b/a} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (5.6)$$

em que Fe_2O_3 , CaO , MgO e K_2O são respetivamente as concentrações de óxido de ferro, de cálcio, magnésio e potássio em % e SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 correspondem às concentrações de óxido de silício, de alumínio e titânio respetivamente em %.

5.2.8.6.3 Metais Alcalinos Totais

$$TA = Na_2O + K_2O \quad (5.7)$$

em que Na_2O e K_2O são respetivamente as concentrações de óxido de sódio e potássio em %.

5.2.8.6.4 Percentagem de Sílica

$$Si(\%) = \frac{SiO_2 \times 100}{SiO_2 + Fe_2O_3 + MgO} \quad (5.8)$$

em que SiO_2 corresponde à concentração de óxido de silício em % e Fe_2O_3 e MgO são respetivamente as concentrações de óxido de ferro e magnésio em %.

5.2.8.6.5 Razão Sílica /Alumínio

$$Si/Al = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (5.9)$$

5.2.8.6.6 Índice de Escória

$$Sr = R_{b/a} \times S_{bs} \quad (5.10)$$

em que $R_{b/a}$ corresponde à razão base/ácido e S_{bs} é o teor de enxofre em base seca.

5.2.8.6.7 Índice De Incrustação

$$Fi = R_{b/a} \times TA \quad (5.11)$$

em que $R_{b/a}$ corresponde à razão base/ácido e TA é a totalidade dos metais alcalinos.

5.2.8.6.8 Índice Viscosidade Da Escória

$$SVi = \frac{SiO_2 \times 100}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \quad (5.12)$$

em que SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO e MgO correspondem às concentrações em percentagem dos óxidos de silício, ferro, cálcio e magnésio respetivamente.

5.2.8.6.9 Eficiência

A eficiência da combustão é dada pela expressão:

$$\eta = \frac{P}{\dot{m}_f \times PC} \quad (5.13)$$

Em que P é a potência nominal da caldeira, \dot{m}_f é o fluxo de massa de combustível que entra na caldeira e PC o poder calorífico do combustível.

De acordo com a norma EN 14785:2006, o cálculo da eficiência pode também ser expresso em função das perdas decorrentes do funcionamento do processo, em relação à energia total do combustível, conforme a equação que se segue, contabilizando as perdas pelos gases de exaustão, as perdas associadas a evaporação de água presente no combustível e no ar de combustão, perdas químicas e as perdas de calor nos compostos do resíduo de combustível que passa pela grelha (em base tal como recebida).

$$\eta = 100 - (q_a + q_b + q_r) \quad (5.14)$$

em que q_a corresponde à proporção de perdas por calor específico nos gases de combustão Q_a , referidas ao valor calorífico no combustível de ensaio, q_b a proporção de perdas por calor latente nos gases de combustão (Q_b), referidas ao poder calorífico no combustível de ensaio e q_r a proporção de

perdas de calor dos compostos do resíduo de combustível que passa através da grelha Q_r , referente ao valor calorífico do combustível de ensaio (todos em base tal qual são queimados).

Para o cálculo respetivo de q_a , q_b e q_r foram utilizadas as fórmulas de 5.15 a 5.17:

$$q_a = 100 \times \frac{Q_a}{H_u} \quad (5.15)$$

$$q_b = 100 \times \frac{Q_b}{H_u} \quad (5.16)$$

$$q_r = 100 \times \frac{Q_r}{H_u} \quad (5.17)$$

Em que Q_a , Q_b e Q_r correspondem respetivamente às perdas térmicas e químicas nos gases de combustão e às perdas térmicas nos componentes dos resíduos de combustível que passam pela grelha; H_u representa o poder calorífico inferior do combustível em MJ/kg em base tal e qual.

De acordo com a norma são também fornecidas as equações que nos permitem calcular as perdas térmicas e químicas dos gases de combustão (Q_a e Q_b) e ainda as perdas térmicas residuais (Q_r):

$$Q_a = (t_a - t_r) \times [C_{pmd}(C - C_r)/[0,536 \times (CO + CO_2)]] + [C_{pmH_2O} \times 1,92 \times (9 \times H \times M)]/100 \quad (5.18)$$

$$Q_b = \frac{12644 \times CO \times (C - C_r)}{0,536 \times (CO_2 + CO) \times 100} \quad (5.19)$$

$$Q_r = \frac{335 \times b \times R}{100} \quad (5.20)$$

sendo t_a a temperatura de saída dos gases e t_r a temperatura ambiente em °C; C_{pmd} corresponde ao calor específico dos gases nas condições padrão, dependendo da temperatura e da composição dos gases (kJ/K.m³); C o teor de carbono em base seca (%m/m); C_r teor de carbono do resíduos que passa pela grelha referente à quantidade de combustível (%m/m); CO o volume em percentagem de monóxido de carbono dos gases de combustão (% v/v); CO_2 o volume em percentagem do dióxido de carbono dos gases de combustão (% v/v); C_{pmH_2O} o calor específico do vapor de água em condições padrão, dependendo da temperatura (kJ/K.m³); H o teor de hidrogénio do combustível em base tal e

qual (%m/m), M o teor de humidade do combustível (% m/m); b a percentagem de massa dos componentes combustíveis existentes no resíduo que passa através da grelha relativa à massa total do resíduo (% m/m) e R a quantidade de resíduo que passou pela grelha em percentagem de massa do combustível queimado (% m/m).

A norma EN 14875:2006, indica-nos também a fórmula de cálculo do teor de monóxido de carbono em condições padrão (O_2 a 13%):

$$CO = CO_{med} \times \frac{21 - O_{2\ pad}}{21 - O_{2\ med}} \quad (5.21)$$

em que CO_{med} corresponde ao teor de monóxido carbono médio dos gases de combustão em mg/m^3_n , $O_{2\ pad}$ corresponde ao teor de oxigénio a 13% e $O_{2\ avg}$ o teor de oxigénio médio dos gases de combustão.

Para o cálculo do calor específico dos gases secos de emissão em condições padrão (C_{pmd}) utilizou-se a equação:

$$C_{pmd} = 3,6 \times \left[0,361 + 0,008 \times \left(\frac{t_a}{1000} \right) + 0,034 \times \left(\frac{t_a}{1000} \right)^2 + \left(0,085 + 0,19 \times \left(\frac{t_a}{1000} \right) - 0,14 \times \left(\frac{t_a}{1000} \right)^2 \right) \times \left(\frac{CO_2}{100} \right)^2 + \left(0,3 \times \left(\frac{t_a}{1000} \right) - 0,2 \times \left(\frac{t_a}{1000} \right)^2 \right) \times \left(\frac{CO_2}{100} \right)^2 \right] \quad (5.22)$$

na qual t_a corresponde à temperatura dos gases de emissão e CO_2 ao teor de dióxido de carbono nos gases de emissão.

O calor específico do vapor da água é dado por:

$$C_{pmH_2O} = 3,6 \times \left[0,414 + 0,038 \times \left(\frac{t_a}{1000} \right) + 0,034 \times \left(\frac{t_a}{1000} \right)^2 \right]$$

sendo t_a a temperatura dos gases de emissão.

(5.23)

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Caracterização da matéria prima

Na Tabela 5.1 encontram-se as propriedades da matéria prima utilizada para a produção do carvão de DS-CH e dos *pellets* para combustão, utilizados no presente capítulo.

Esta caracterização foi feita de acordo com as normas que se encontram na Tabela 5.1, para que se pudessem comparar os diversos métodos, uma vez que as normas utilizadas para a caracterização das lamas oleosas no capítulo 3 foram adaptadas das normas de produtos petrolíferos e neste

capítulo, para além das lamas oleosas e combustíveis fósseis, foram utilizados combustíveis derivados de biomassa e biomassa.

Os valores obtidos a partir dos diferentes métodos, são idênticos e mostram a diferença entre a biomassa utilizada para a produção de *pellets* e a utilizada na produção de carvão evidenciando um maior teor de sólidos (16,6 para 25,9%). Como consequência há também um aumento do teor de cinzas (de 3,7 para 10,3%) fazendo prever índices de escória e incrustação elevados.

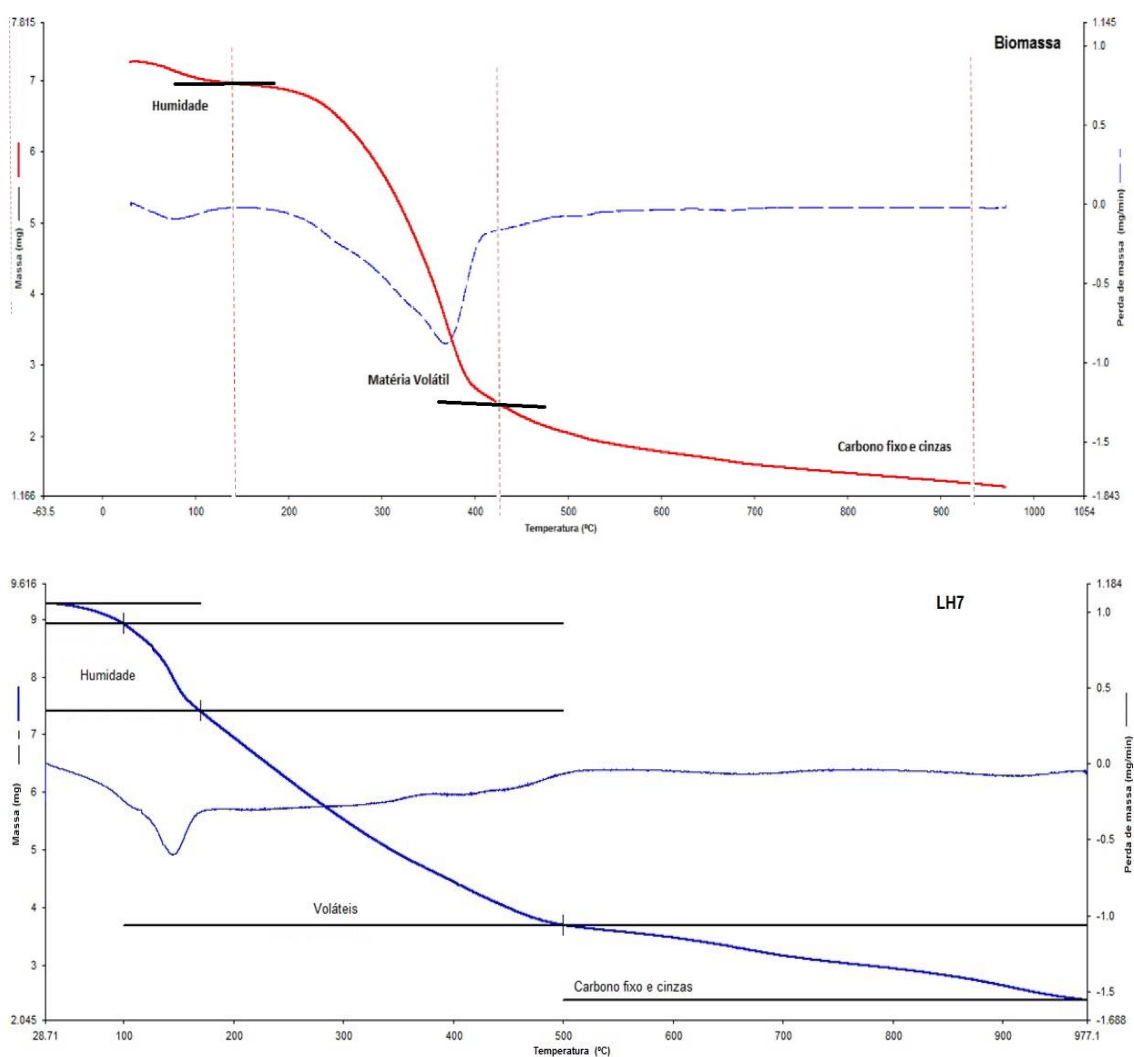
Tabela 5.1: Características das matérias primas utilizadas para o processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH)

Norma	Parâmetros	Biomassa para carvões*	LH7*	Carvão de DS-CH BLH7*	Biomassa residual para pellets
BS EN 14774-2	Teor de humidade (%)	10,7 ± 0,2	8,7 ± 1,0	-	8,9 ± 0,2
BS EN 15148	Matéria volátil (% bs)	80,8 ± 0,2	71,4 ± 1,3	61,7 ± 0,8	70,7 ± 0,8
Por diferença	Carbono fixo (% bs)	14,5 ± 0,5	0	29,4 ± 0,1	15,5 ± 2,2
BS EN 14775	Teor de cinzas (% bs)	4,7 ± 0,3	29,0 ± 0,2	9,2 ± 0,8	13,8 ± 3
Adaptação método Taiwo & Otolorin	Teor de hidrocarbonetos voláteis (%)	n.d	6,7 ± 2,2	2,9 ± 0,5	0,5 ± 0,4
	Teor de hidrocarbonetos não voláteis (%)	73,8 ± 1,2	45,6 ± 0,3	59,3 ± 0,3	64,6 ± 0,2
	Teor de sólidos (%)	16,6 ± 1,3	39,0 ± 1,0	37,8 ± 0,9	25,9 ± 0,1
ASTM D482	Teor de cinzas (% tq)	3,7 ± 0,7	29,2 ± 0,1	7,8 ± 0,7	10,3 ± 0,8
Valor calculado	Teor de cinzas (% bs)	4,2 ± 0,6	32,0 ± 0,2	5,9 ± 0,5	10,9
Análise termogravimétrica (tq)	Teor de humidade (%)	4,4	4,9	0,9	10,6
	Matéria volátil (%)	60,6	55,3	56,9	52,6
	Carbono fixo (%)	17,2	14,1	10,3	18,2
	Teor de cinza (%)	17,7	25,8	31,8	18,6
EN15104	C (% bs)	45,9	47,9	65,1	40,8
	H (% bs)	6,0	6,8	6,8	5,7
	N (% bs)	0,7	0,1	0,2	0,0
EN 15289	S (% bs)	0,0	6,4	0,1	0,0
Valor calculado	O (% bs)	43,3	6,8	20,0	43,5
EN 14818	Poder Calorífico Superior (MJ/kg, bs)	17,9	23,9	33,2	15,3
(Boundy et al., 2011)	Poder Calorífico Superior (MJ/kg, tq)	16,0	21,8	33,2	13,9
ASTM E711 (valor calculado)	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg, bs)	16,6	22,4	31,8	14,1

* Dados já utilizados no capítulo 4

Esta diferença de características deve-se ao facto da biomassa utilizada para a produção de *pellets* ter sido uma biomassa residual e não serrim de biomassa de madeira, que se detetou assim que rececionada, pela presença de pequenas partículas de outros resíduos sólidos, como papel e plástico triturados. O teor de carbono é mais elevado na biomassa de pinho utilizado no processo de DS-CH, o que se reflete no poder calorífico da biomassa residual, que tendo um menor teor de carbono apresenta um valor inferior (15,3 MJ/Kg).

Na Figura 5.6 estão representados os gráficos relativos à análise termogravimétrica das matérias primas que nos permitiu calcular, através da perda de massa para as diversas temperaturas, os valores do teor de humidade, matéria volátil e carbono fixo e cinzas. Os valores foram calculados de acordo com os pontos de inflexão na curva de perda mássica que ocorreram à temperatura aproximada dos ensaios realizados de acordo com a norma. Pela análise dos gráficos verificamos que a perda de massa para o carvão obtido através da DS-CH de biomassa e lama LH7 (10:1) com gasóleo, tem uma curva mais acentuada no final, podendo assim concluir que a adição de biomassa promove a combustão (Deng et al., 2016).



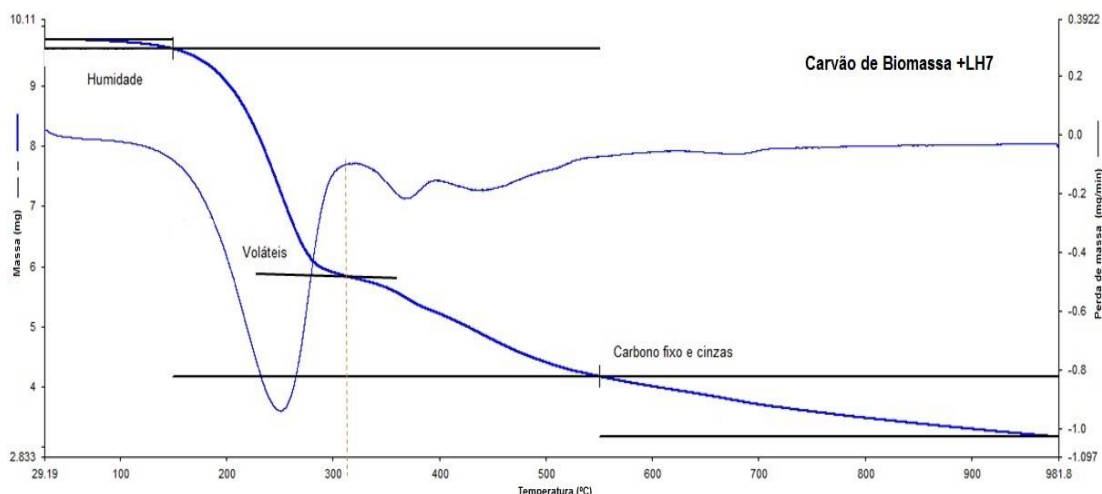


Figura 5.6: Perfil termogravimétrico das matérias primas utilizadas na produção de *pellets*: Biomassa; Lama de hidrocarbonetos LH7 e Carvão obtido da DS-CH de 90%de biomassa e 10% de lama LH7 na presença de gasóleo.

5.3.2 Caracterização dos *pellets* produzidos

Os *pellets* produzidos apresentam-se na Figura 5.6 e podemos observar, para além da diferença de coloração, uma maior quantidade de finos nos *pellets* de biomassa com mistura de carvão de DS-CH (Figura 5.6 - 2). A dimensão média dos *pellets* pode também verificar-se que é maior para a biomassa residual, tendo-se verificado que no caso dos *pellets* com carvão, estes se partiam com maior facilidade à saída da peletizadora



Figura 5.7: *Pellets* produzidos: 1) 100% de biomassa ; 2) biomassa e carvão DS-CH (10:1)

As dimensões dos *pellets* produzidos, para uma amostra de 20 *pellets* de cada tipo encontram – se entre 12,2 e 25,8 mm com um erro de 30%. O diâmetro de todos os *pellets* foi de 6 mm (6-8 de acordo com a norma EN16127), encontrando-se por isso de acordo com os parâmetros regulamentares. A durabilidade de todos os *pellets* foi testada de acordo com a norma EN 25210 sendo que os

valores obtidos (64,6-88,4%) se encontram abaixo do limite (entre 96,5 e 99%), o que significa que deve ser adicionado um elemento agregador para aumentar a sua durabilidade. O processo de peletização pode também ser otimizado relativamente à sua densificação e ao controlo de humidade, bem como a qualidade da biomassa, uma vez que a estes parâmetros são importantes para a melhoria da qualidade dos *pellets* (Y. Huang et al., 2017).

Na Tabela 5.2 estão caracterizados os *pellets* de biomassa simples e os *pellets* enriquecidos, comparando com os valores de referência da norma EN ISO 17225-2:2014, relativa à qualidade de *pellets* industriais (EN ISO 17225-2:2014, 2014). O teor de cinzas, de azoto e de enxofre estão fora dos limites para *pellets* industriais, pelo que há necessidade de utilização de catalisadores (Si, Cheng, Zhou, Zhou, & Cen, 2017; Wu, Xiong, & Ge, 2018).

Tabela 5.2: Caracterização dos *pellets* produzidos a partir de biomassa residual e de biomassa enriquecida com carvão obtido da destilação simultânea e carbonização hidrotérmica de biomassa +LH7+ gásóleo

Norma	Parâmetros	<i>Pellets</i> de Biomassa	<i>Pellets</i> de carvão de DS-CH BLH7	Valores de Referência para <i>Pellets</i> *
BS EN 14774-2	Teor de humidade (%)	5,9 ± 0,1	7,5 ± 0,2	≤ 10
BS EN 15148	Matéria volátil (% bs)	71,5 ± 0,7	71,0 ± 0,1	-
Por diferença	Carbono fixo (% bs)	18,7 ± 0,7	18,2 ± 0,2	-
BS EN 14775	Teor de cinzas (% bs)	10,5 ± 0,1	10,8 ± 0,2	≤ 3,0
Adaptação método Taiwo & Otorlin	Teor de hidrocarbonetos voláteis (%)	0,7 ± 0,1	10,0 ± 0,8	-
	Teor de hidrocarbonetos não voláteis (%)	64,6 ± 0,5	10,0 ± 0,8	-
	Teor de sólidos (%)	24,8 ± 0,0	10,0 ± 0,8	-
ASTM D482	Teor de cinzas (% tq)	10,0 ± 0,5	9,1 ± 0,1	-
Valor calculado	Teor de cinzas (% bs)	10,7 ± 0,5	9,8 ± 0,1	-
Análise termogravimétrica (tq)	Teor de humidade (%)	5,4	4,6	-
	Matéria volátil (%)	55,1	57,3	-
	Carbono fixo (%)	12,8	14,7	-
	Teor de cinzas (%)	26,7	23,4	-
EN15104	C (% bs)	45,3	48,5	-
	H (% bs)	5,6	5,8	-
	N (% bs)	1,3	1,3	≤ 0,6
EN 15289	S (% bs)	0,0	0,3	≤ 0,05
Valor calculado	O (% bs)	37,1	34,2	-
EN 14818	Poder Calorífico Superior (MJ/kg, bs)	17,1	18,3	-
(Boundy et al., 2011)	Poder Calorífico Superior (MJ/kg, tq)	16,03	16,9	≥ 16,5
ASTM E711 (valor calculado)	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg, bs)	15,8	17,1	-

*EN ISO 17225-2:2014

Os valores obtidos a partir dos diferentes métodos, são idênticos e mostram a diferença entre a biomassa utilizada para a produção de *pellets* e a utilizada na produção de carvão evidenciando um maior teor de sólidos (16,6 para 25,9%). Como consequência há também um aumento do teor de cinzas (de 3,7 para 10,3%) fazendo prever índices de escória e incrustação elevados. Esta diferença de características deve-se ao facto da biomassa utilizada para a produção de *pellets* ter sido uma biomassa residual e não serrim de biomassa de madeira, que se detetou assim que rececionada, pela presença de pequenas partículas de outros resíduos sólidos, como papel e plástico triturados. Jenkins e colaboradores, estudaram a combustão de *pellets* de diferentes materiais e os valores que podem ser comparáveis são os correspondentes aos *pellets* de CDR (Matéria volátil 73,4%; teor de cinza: 26,13%; Carbono: 39,7%; Hidrogénio: 5,78%, Oxigénio 27,24% e poder calorífico 15,54 MJ/kg) (Jenkins, Baxter, Miles, & Miles, 1998).

A diferença entre os dois *pellets* não é muito notória relativamente às suas propriedades, uma vez que o aditivo incorporado se fez numa proporção bastante baixa (10:1) o que significa que a influência da lama LH7 não é muito visível. Houve um aumento de 7% no poder calorífico dos *pellets* com aditivo (de 17,1 para 18,3 MJ/kg) o que é bastante razoável e poderia tornar vantajosa a adição de uma maior percentagem de aditivo ou de lama LH7 diretamente. Hou e colaboradores, estudaram a densificação de lama oleosa em conjunto com biomassa de madeira utilizando o polietileno como matéria agregadora, numa proporção de 6:3:1. Os *pellets* obtidos obtiveram um poder calorífico 5% superior à lama oleosa (de 23,92 para 25,2 MJ/kg) (Hou et al., 2014). As características da lama oleosa utilizada, são muito semelhantes à lama LH7 (valores da lama oleosa PCS 23,92 MJ/kg; teor de humidade 11,7% e teor de cinzas 17,51%) pondo-nos assim a hipótese de um aproveitamento desta lama para incorporação direta em biomassa.

5.3.3 Emissões da Combustão

De forma a avaliar o comportamento do combustível em sistema, foram adotados diferentes rácios de excesso de ar durante a combustão ($\lambda=1,5$; $\lambda=1,6$; $\lambda=1,9$; $\lambda=2,2$). Os valores das emissões de gases foram medidos para cada condição e as diferenças são claras. O aumento do λ produz diferenças significativas na combustão, que se refletem na combustão total dos *pellets*. Na Tabela 5.3 apresentam-se os valores médios da concentração de cada um dos gases para cada tipo de *pellet*. Os valores disponíveis foram monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NO_x), dióxidos de enxofre (SO₂) partículas totais em suspensão (PM) e compostos orgânicos totais (COT). Estes apresentam-se corrigidos para 11% de O₂, uma vez que os valores limites são expressos dessa forma, de acordo com a legislação portuguesa (Portaria n.º 677/2009, 2009; Portaria n.º 80/2006, 2006).

Os valores medidos encontram-se dentro dos valores limite, no entanto, em relação aos *pellets* de biomassa residual, a concentração de dióxido de azoto encontra-se muito perto do limite (646 mg/Nm³), o que pode comprometer a sua aceitação.

As condições de ensaio, para a medição do fluxo de emissão de gases não foram as melhores, devido à dificuldade de regulação da caldeira, através da potência e da razão de excesso de ar, para um valor mais elevado fluxo, no entanto foram suficientes para que se pudessem medir as concentrações de poluentes e gases.

Tabela 5.3: Concentração de poluentes e caudais mássicos

Parâmetro		Pellets de Biomassa	Pellets com aditivo de carvão de DS-CH BLH7	Valores limite ^{(1),(2)}
Monóxido de Carbono (CO) Corrigido para 11% O ₂	Concentração (mg/Nm ³)	118	96	500
	Fluxo (kg/h)	0,0010	0,0019	2-30
Óxidos de Azoto, expressos em NO ₂ Corrigido para 11% O ₂	Concentração (mg/Nm ³)	646	617	650
	Fluxo (kg/h)	0,0056	0,012	2-30
Dióxido de Enxofre (SO ₂) Corrigido para 11% O ₂	Concentração (mg/Nm ³)	117	154	500
	Fluxo (kg/h)	0,0010	0,0031	2-50
Partículas totais em suspensão Corrigido para 11% O ₂	Concentração (mg/Nm ³)	49	39	150
	Fluxo (kg/h)	0,00043	0,00078	0,5 - 5
Compostos orgânicos totais (COT's) Corrigido para 11% O ₂	Concentração (mg/Nm ³)	31	n.d	200
	Fluxo(kg/h)	0,00027	-	2-30

⁽¹⁾Portaria 677/2009 de 23 de junho de 2009: valores limite para a concentração; ⁽²⁾Portaria 80/2006 de 23 de janeiro de 2006: valores limite para os caudais mássicos.

A partir dos dados recolhidos pelo analisador de gases, foram identificados os tempos e temperaturas, para os quais se deu a alteração da razão de excesso de ar para cada ensaio, de forma a podermos calcular a concentração média de cada gás, para cada condição de ensaio.

Estes dados são necessários para o cálculo da eficiência energética, conforme as equações apresentadas no parágrafo 5.2.8.6.9, de acordo com a norma EN 14785:2006.

Embora se tivessem testados razões de excesso de ar diferentes em cada ensaio, como referido anteriormente, para verificação das condições que pudessem conduzir a um melhor rendimento e eficiência da combustão, as razões de excesso de ar comuns aos ensaios com *pellets* de biomassa e com *pellets* de biomassa enriquecida com carvão de DS-CH foram $\lambda=1,6$ e $\lambda=1,9$.

Na Figura 5.8 apresentam-se, para comparação, as emissões de gases médias para cada condição.

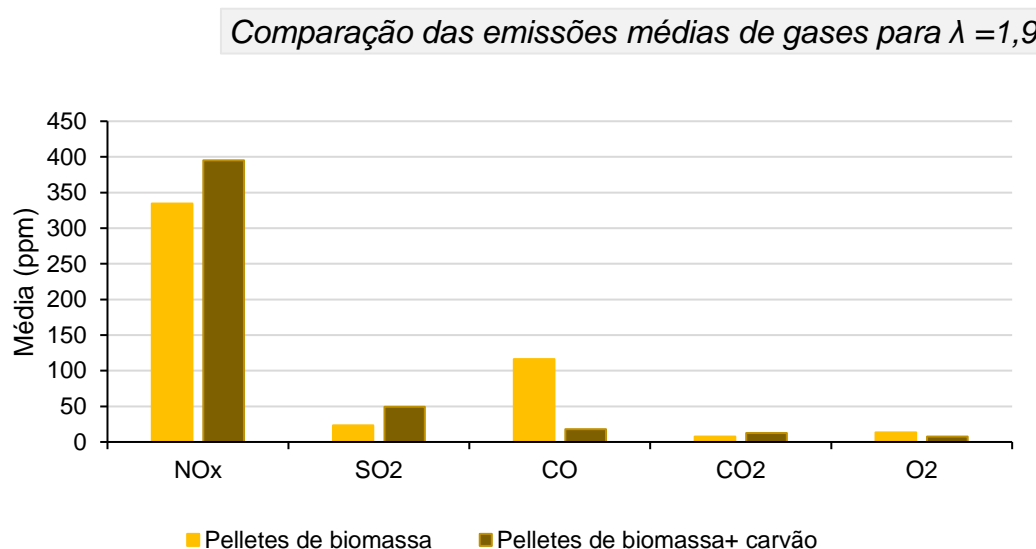
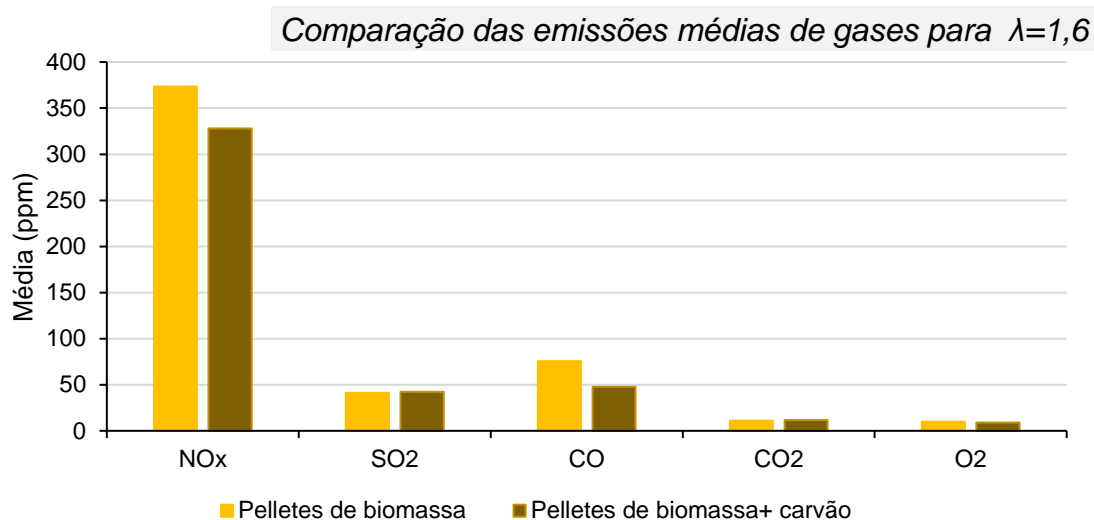


Figura 5.8: Emissões médias de gases para condições de razão de excesso de ar de 1,6 e 1,9 , na combustão de *pellets* de biomassa e biomassa com aditivo de carvão de DS-CH

O aumento da razão de excesso de ar veio provocar um aumento nas emissões de NOx e SO2 para os *pellets* de biomassa com carvão de DS-CH, à semelhança do trabalho realizado por Gong e colaboradores que testou a combustão de lamas oleosas em conjuntos com algas secas, em diversas proporções (Gong et al., 2017).

As emissões de CO2 estão relacionadas com a temperatura de combustão e com a maior necessidade de razão de excesso de ar para que esta ocorra, no caso dos biocombustíveis (Wielgosiński, Łechtańska, & Namiecińska, 2017). Esta razão pode por isso explicar o aumento de emissões de CO2 para o caso dos *pellets* de biomassa, para uma razão de excesso de ar maior.

As emissões de CO₂ variam de acordo com a natureza do combustível e nota-se uma ligeira diminuição de emissões para os *pellets* de biomassa sem aditivo e para uma maior razão de excesso de ar.

A adição de carvão nos *pellets* provoca um aumento de SO₂, para qualquer razão de excesso de ar, devido à presença de componentes sulfurados nas lamas oleosas. A diminuição da razão de excesso de ar vai, no entanto reduzir as emissões de NO_x, com a adição de carvão, uma vez que há uma diminuição de temperatura e por essa razão há uma maior volatilidade do azoto devido à sua presença na matéria prima (Kazagic & Smajevic, 2009).

5.3.4 Caracterização das cinzas

A formação de cinzas durante o processo de combustão é uma das maiores preocupações para os produtores de *pellets*, uma vez que a quantidade e características das cinzas prejudicam o bom funcionamento das caldeiras afectando o seu rendimento energético e a sua constituição (Werkelin, Skrifvars, Zevenhoven, Holmbom, & Hupa, 2010) .

Nas Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam-se os valores da composição mineral das cinzas (em percentagem de massa %m/m), resultantes da combustão dos dois tipos de *pellets* ensaiados.

Tabela 5.4: Composição mineral das cinzas resultante da combustão dos *pellets* (>1%)

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MgO
<i>Pellets</i> de Bio-massa	43,4	25,8	7,7	5,9	4,4	3,5	2,4	2,1	2,1
<i>Pellets</i> com aditivo de carvão de DS-CH BLH7	38,9	27,4	7,8	8,7	4,9	2,9	2,0	1,9	2,2

Tabela 5.5: Composição mineral das cinzas resultantes da combustão dos *pellets* (<1%)

	BaO	P ₂ O ₅	ZnO	Cl	PbO	MnO	Cr ₂ O ₃	CuO	SrO	ZrO ₂	NiO	Rb ₂ O
<i>Pellets</i> de Bio-massa	0,7	0,5	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,03	0,02	0,02
<i>Pellets</i> com aditivo de carvão de DS-CH BLH7	0,7	0,7	0,7	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,03	n.d*

* n.d: não detetado

Nos *pellets* de biomassa o valor de dióxido de silício é mais elevado, e é um valor semelhante aos encontrados na literatura para biomassa de pinho (45,9% m/m), sendo o valor de dióxido de silício dos *pellets* com aditivo de carvão mais próximo do valor de carvão (mínimo 32,04% m/m) (Vassilev, Vassileva, Song, Li, & Feng, 2017). De acordo com o trabalho desenvolvido por Vassilev e colabora-

dores, os valores que se apresentam na Tabela 5.4 relativos a óxidos de maior concentração nas cinzas, encontram-se dentro dos valores médios quer para biomassas ou para combustíveis fosseis. Os valores para os *pellets* de biomassa com carvão de DS-CH, não são muito diferentes relativamente aos de biomassa, dado que a incorporação de carvão é baixa (1:10). De salientar apenas o aumento dos valores de óxido sulfúrico e de óxido de ferro, o que é previsível pela composição da lama oleosa incorporada.

No gráfico da Figura 5.9, pretende realçar-se a importância da composição química da matéria prima na composição das cinzas, justificando a predominância dos óxidos de enxofre e de ferro que existem na lama LH7 e o óxido de cálcio e silício que é superior na biomassa. A presença de sódio, magnésio e alumínio não foi detetada pelo aparelho durante o ensaio de XRF para as matérias primas.

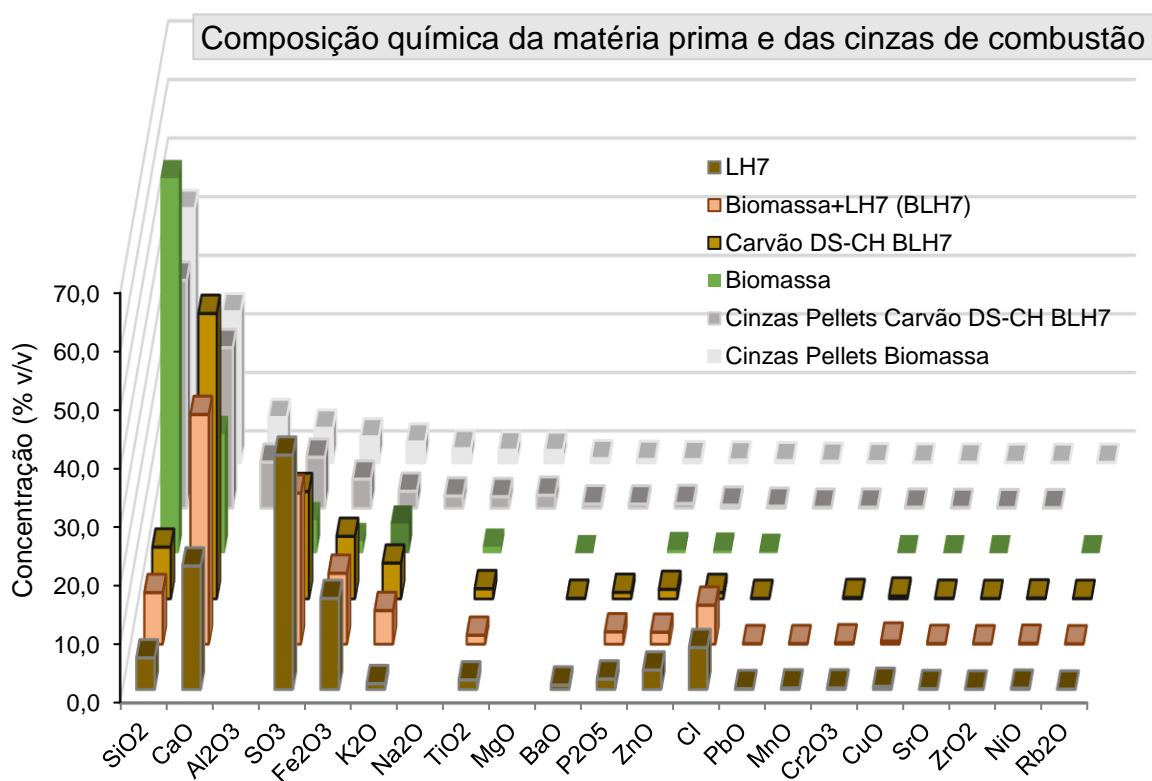


Figura 5.9: Composição mineral da matéria prima, em comparação com a composição mineral das cinzas resultantes da combustão dos *pellets*

A partir dos valores da composição da composição mineral das cinzas, foram calculados os índices da Tabela 5.6, que nos permitem fazer a previsão do comportamento das cinzas durante a combustão. Os índices mais relevantes para esta análise são o índice de incrustação e de viscosidade de escórias, uma vez que são os maiores responsáveis pelas perdas térmicas e degradação da caldeira (Plaza, 2013).

Tabela 5.6: Índices com base na composição química das cinzas resultantes da combustão e a tendência para a formação de escórias e incrustações

Índices	Pellets de biomassa		Pellets com aditivo de carvão de DS-CH BLH7	
	Valor calculado	Tendência*	Valor calculado	Tendência*
Índice de metais alcalinos	0,37	certa	0,29	provável
Razão base/ácido	0,72	média	0,71	média
Metais alcalinos totais	5,88	alta	5,60	alta
% Sílica	87,05	baixa	87,87	baixa
Razão sílica/alumínio	5,65	baixa	5,89	baixa
Fi (índice de incrustação)	4,21	baixa	3,95	alta
SVi (índice de viscosidade de escórias)	57,39	alta	57,94	alta
Si (índice de escórias)	0	baixa	0,29	baixa

* Valores com base na Tabela do artigo de Ferreira e colaboradores (P. T. Ferreira et al., 2014)

A tendência para a formação de escórias e incrustações é idêntica para ambos os *pellets*, uma vez que os valores obtidos são aproximadamente iguais. Para os *pellets* de biomassa os índices de alcalinidade, razão base/ácido e de metais alcalinos totais são superiores aos dos *pellets* de biomassa com carvão (0,37; 0,72 e 5,88 em comparação com 0,29; 0,71 e 5,6). Estes índices são importantes para previsão da formação de escórias e incrustações (P. T. Ferreira et al., 2014), pelo que podemos deduzir que a qualidade dos *pellets* de biomassa é inferior à da biomassa com aditivo de carvão. Se analisarmos os índices de viscosidade de escórias, este é superior para os *pellets* de carvão dada a presença de maior concentração de óxido de ferro e menos óxido de silício, em comparação com os *pellets* de biomassa. Este índice vem confirmar a maior tendência para formação de escórias nos *pellets* de biomassa, uma vez que de acordo com Marek Pronobis, quanto maior for o índice de viscosidade de escórias menor será a tendência para a formação de escórias (Pronobis, 2005).

No caso da biomassa e de acordo com García e colaboradores, um combustível que, nas cinzas, tenha uma percentagem de óxido de silício e óxido de cálcio superior a 50% (como no caso dos *pellets* de biomassa (69,1%) em combinação com uma valor próximo de 15% de óxido de potássio (neste caso inferior) pode ocorrer aglomeração e depósito (García, Pizarro, Álvarez, Lavín, & Bueno, 2015). Os valores para os *pellets* de biomassa com aditivo apesar de inferiores apresentam também alguma aglomeração, embora inferior, como se pode ver pela Figura 5.8.

Após a combustão, as cinzas ao serem retiradas da grelha mostravam um elevado grau de agregação ficando mesmo partes da cinza em pequenos blocos como mostra a Figura 5.8. Embora a diferença seja pouco notória, é visível que as cinzas dos *pellets* de biomassa têm um maior grau de sólidos agregados (Figura 5.10-1). No caso dos *pellets* de biomassa com aditivo as cinzas são mais escuras devido à sua composição carbonosa (Figura 5.10-2).



Figura 5.10: Cinzas resultantes da combustão: 1) *Pellets* de biomassa; 2) *Pellets* de Biomassa com carvão de DS-CH

5.4 Eficiência

Os ensaios foram realizados para as condições de máxima eficiência previamente estudadas por Ribeiro, P. (P. Ferreira, 2016). A combustão dos *pellets* foi feita para razões de excesso de ar de $\lambda=1,5$; $\lambda=1,6$; $\lambda=1,9$ e $\lambda=2,2$. Nestas condições foi calculada a eficiência da combustão através das equações apresentadas em 5.2.8.6.9. O cálculo das perdas térmicas na grelha foi feito por aproximação, tendo sido utilizado um valor de 2%, uma vez que não dispúnhamos de todos os dados necessários para o cálculo exato.

Na Tabela 5.7 apresentam-se os valores da eficiência para os dois diferentes *pellets* nas diferentes condições de ensaio.

Verificou-se que para os *pellets* de biomassa houve uma descida da eficiência com o aumento da razão de excesso de ar, tendo sido atingido o maior rendimento para uma razão de excesso de ar de 1,5 (93,41%), para os *pellets* de biomassa com aditivo, não foi possível fazer o ensaio para esta razão de excesso de ar, uma vez que o fluxo de emissões de gases era demasiado baixo, não permitindo a leitura pelo aparelho. Por essa razão, foram feitas razões de excesso de ar superiores e o valor mais elevado que se obteve foi para $\lambda=1,9$ (91,87%), não se tendo verificado uma igual tendência decrescente da eficiência com o aumento de excesso de ar.

Para a queima de biomassa, Serrano e colaboradores, obtiveram resultados semelhantes, tendo a eficiência aumentado com o decréscimo da razão de excesso de ar: $\lambda=1,35$ – 91,35%; $\lambda=1,37$ – 89,65% e $\lambda=1,42$ – 89,44% (Serrano, Portero, & Monedero, 2013).

Tabela 5.7: Valores de eficiência da combustão dos *pellets* de biomassa e de biomassa com carvão de DS-CH BLH7, para diferentes razões de excesso de ar

λ	Eficiencia (%)	
	<i>Pellets</i> de Biomassa	<i>Pellets</i> com aditivo de carvão de DS-CH BLH7
1.5	93,41	-
1.6	91,66	91,15
1.9	87,30	91,87
2.2	-	86,19

5.5 Conclusões

O uso de *pellets* enriquecidos com resíduos é uma opção bastante viável pois para além de promover a redução de resíduos que de outra forma não seriam valorizados por outros processos, pode ainda aumentar o PCS dos *pellets*.

A utilização do carvão obtido pelo processo de DS-CH da lama LH7 mostrou um aumento do poder calorífico dos *pellets*, sem alteração significativa do teor de cinzas.

Com esta incorporação, embora que ligeira, houve uma diminuição dos níveis de emissão de partículas totais em suspensão e uma redução nas emissões de NO₂.

Embora a melhor eficiência de combustão se tenha obtido para uma razão de excesso de ar de 1,5 com *pellets* de biomassa, nas mesmas condições de razão de excesso de ar (1,9) os *pellets* com aditivo de carvão mostraram-se mais eficientes.

O ensaio realizado foi feito com uma quantidade reduzida de pellets e com apenas 10% de incorporação de carvão, mas podemos deduzir que teríamos melhores resultados com briquetes, incorporando uma maior quantidade de lama ou carvão.

6.1 Considerações finais

As lamas oleosas são bastante heterogêneas sendo, no entanto, todas elas ricas em hidrocarbonetos, mas contendo frações muito variáveis de água e componentes minerais.

Através dos processos estudados obtiveram-se frações mais homogêneas que podem ser valorizadas de forma independente e reduzir de maneira substancial o depósito em aterro, melhorando a qualidade ambiental e o nível e emissões tóxicas. Desta forma podemos concluir que qualquer dos processos estudados, se enquadram nas perspetivas de redução e valorização de resíduos, contribuindo para uma economia circular e minimização de emissões de GEE.

A diversidade das lamas de hidrocarbonetos constitui uma dificuldade para o desenvolvimento de um processo único que solucione de forma eficiente e economicamente viável o problema do seu tratamento, valorização ou remediação.

Cada tipo de lama exige uma análise individual detalhada que vai suportar a seleção do processo de tratamento que mais se adequa às suas características individuais.

Os dois processos desenvolvidos pretenderam proporcionar vias alternativas de valorização de lamas de hidrocarbonetos, sustentáveis do ponto de vista energético e material, com vista à eventual implementação de um sistema à escala industrial.

O primeiro processo estudado aplica uma operação unitária, de uso comum à escala industrial para fracionar as lamas em gases, fase orgânica (óleo), fase aquosa e resíduos sólidos com elevado teor de cinzas. A fase orgânica e os produtos gasosos destinam-se a valorização energética, os produtos sólidos podem ser incorporados em materiais de construção e a fase aquosa deverá ser remediada.

Este processo revelou-se viável e apropriado para lamas com baixo a médio teor de água e elevado conteúdo mineral. As lamas com elevado teor de água deverão ser pré-concentradas através de um processo físico como a centrifugação antes de serem submetidas à destilação pois só a partir de um determinado teor de sólidos o processo se torna energeticamente sustentável, ou seja a energia recuperada nos seus produtos é suficiente para assegurar a destilação dos componentes líquidos.

A destilação não apresenta requisitos energéticos tão elevados como por exemplo a pirólise, não tem as emissões gasosas associadas à secagem ou co-incineração, e permite a obtenção de frações com características muito distintas que podem então ser tratadas independentemente.

Em particular ao separar a fração mineral da fração orgânica este processo dá resposta a um problema da combustão ou co-combustão destas lamas que é o seu elevado teor de cinzas e a consequente formação de escórias e incrustações em caldeiras ou fornos.

Quando uma lama apresenta elevados teores de hidrocarbonetos não voláteis (slops) e elevada viscosidade o processo de destilação é dificultado pelas restrições à transferência de massa e pela baixa volatilidade dos componentes orgânicos.

Assim, desenvolveu-se um novo processo de fracionamento que inclui a adição de materiais co-adjuvantes do processo e o tratamento termoquímico da mistura.

Em particular propôs-se a dispersão da lama numa matriz lenhocelulósica, a adição de um líquido orgânico, imiscível com água e destilável e o aquecimento desta mistura até destilar todos os componentes voláteis e semi-voláteis incluindo a água. Durante a destilação os componentes não voláteis são expostos a temperaturas elevadas, na presença de água, condições que favorecem a sua carbonização hidrotérmica.

Este processo que foi designado por destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (DS-CH) é novo, não só no contexto desta tese, mas, no âmbito mais alargado da literatura científica.

O processo de DS-CH foi testado com uma mistura de biomassa e lama LH7 na presença de diferentes líquidos destiláveis: gasolina, gasóleo, destilados de bio-óleo da pirólise de lípidos e bio-óleo de pinho bruto. Selecionaram-se líquidos combustíveis e não solventes puros pois apresentam custos mais reduzidos e permitem recuperar os compostos orgânicos das matérias-primas diluídos numa matriz apropriada à utilização em motores de combustão interna.

O processo foi também testado com misturas de lamas e gasóleo sem a adição de biomassa e para efeitos de comparação com biomassa simples na presença de gasóleo ou gasóleo fortificado com bio-óleo de pinho.

A destilação simultânea e carbonização hidrotérmica permite obter produtos gasosos, líquidos orgânicos, fases aquosas e carvões, sendo os líquidos orgânicos e os carvões aqueles que são de interesse para valorização energética.

Verificou-se que a composição e poder calorífico dos produtos obtidos é bastante dependente das características da mistura inicial, em particular da sua razão O/C e da sua gama de destilação.

Os gases obtidos podem ser utilizados como combustível no processo enquanto as fases aquosas deverão ser tratadas para redução do seu CQO. Em alternativa, pode ser equacionada a valorização da fase aquosa em processo de digestão anaeróbia.

O processo de DS-CH apresentou elevadas razões energéticas entre produtos e matérias-primas e elevada eficiência energética (>80%) o que permite considerar a sua aplicação numa escala industrial.

Este processo é particularmente adequado ao processamento de lamas com elevados teores de hidrocarbonetos e baixo conteúdo mineral podendo apresentar um teor de água variável.

A destilação simultânea e carbonização hidrotérmica permite ultrapassar as limitações de viscosidade de alguns materiais como as lamas através da sua dispersão numa matriz distinta, o que favorece a libertação dos componentes mais voláteis e simultaneamente ajustar a composição inicial da mistura diluindo características indesejáveis como a presença de água, componentes minerais e compostos oxigenados.

A presença de um líquido orgânico, destilável numa gama superior à da água e relativamente apolar permite manter alguma água em contacto com a matriz mesmo acima dos 100°C, favorecendo assim a sua degradação hidrotérmica, promove a dissolução de alguns componentes apolares e a sua dispersão na matriz carbonosa e promove o arrastamento do vapor de componentes semi-voláteis ao estabelecer um fluxo abundante de compostos destiláveis.

A mistura de lamas e biomassa já tem sido proposta na literatura como forma de dispersão das lamas para facilitar a sua admissão em sistemas de combustão ou pirólise; no entanto para lamas muito viscosas é difícil assegurar a obtenção de misturas homogêneas o que se pode refletir em variações significativas na composição da alimentação. O processo de DS-CH ao introduzir um líquido apolar na mistura inicial de biomassa e lama facilita e melhora o processo de dispersão que é depois complementado pelo tratamento térmico.

A vantagem deste processo relativamente à carbonização hidrotérmica reside no facto de ocorrer à pressão atmosférica não necessitando, portanto, de reatores que suportem pressões elevadas.

Tal como a carbonização hidrotérmica, o processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica pode ser encarado como uma forma de preparação e melhoramento de materiais com vista à sua valorização energética por combustão ou gaseificação.

6.2 Trabalhos futuros

Tendo sido avaliado com sucesso numa escala laboratorial uma prioridade para trabalhos futuros a realizar é a adaptação dos processos estudados a uma escala pré-piloto ou industrial.

Por outro lado, alguns parâmetros do processo podem ainda ser estudadas com vista a uma melhor compreensão da sua influência nas características dos produtos obtidos.

Por exemplo, o efeito da água no processo de DS-CH é uma variável que interessa explorar, por exemplo através de adição de água na mistura inicial. A utilização de águas residuais para esse efeito pode ser equacionada como forma de aumentar a sustentabilidade ambiental do processo.

A extensão deste processo a outros tipos de lamas ou outros materiais com elevado teor de água, também parece ser uma área de estudo que surge como uma expansão natural dos ensaios realizados neste trabalho.

Nos ensaios realizados com bio-óleo de pinho bruto constatou-se que a DS-CH também pode ser utilizada no fracionamento de bio-óleos de pirólise, nomeadamente fomentando num só passo a eliminação de água e componentes polares, a condensação de compostos de elevado peso molecular numa estrutura carbonosa e a recuperação dos compostos apolares destiláveis num líquido combustível.

A utilização deste processo no fracionamento de bio-óleos de pirólise é pois também, uma área que seria interessante explorar, no futuro.

Referências

- 2015/0274 (COD). (2015). Diretiva do Parlamento Europeu que altera a Diretiva 1999/31/CE relativa à deposição de resíduos em aterros, 0050, 1–9. <https://doi.org/10.1097/JTO.0000000000000436>
- Abaecherli, M. L., Capón-García, E., Szijjarto, A., & Hungerbühler, K. (2017). Optimized energy use through systematic short-term management of industrial waste incineration. *Computers & Chemical Engineering*, 104, 241–258. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.03.023>
- Abousnina, R. M., Manalo, A., Lokuge, W., & Shiau, J. (2015). Oil Contaminated Sand: An Emerging and Sustainable Construction Material. *Procedia Engineering*, 118, 1119–1126. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.453>
- Ábrego, J., Plaza, D., Luño, F., Atienza-Martínez, M., & Gea, G. (2018). Pyrolysis of cashew nutshells: Characterization of products and energy balance. *Energy*, 158, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.011>
- Acharya, B., Dutta, A., & Minaret, J. (2015). Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 12, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2015.08.003>
- Adessi, A., Venturi, M., Candelieri, F., Galli, V., Granchi, L., & Philippis, R. De. (2018). Bread wastes to energy : Sequential lactic and photo-fermentation for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.053>
- AERCO, I. (1995). *Solvent Extraction Technology for Used Oil Treatment: Final Report for Recycling Technology Assistance Partnership (ReTap)*. Clean Washinton Center. Seattle Washington.
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2011). Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020, 128.
- Ahmad, M., & Subawi, H. (2013). New Van Krevelen diagram and its correlation with the heating value of biomass. *Research Journal of Agriculture and Environmental Management*, 2(10), 295–301. Retrieved from [http://www.apexjournal.org/rjaem/archive/2013/Oct/fulltext/Ahmad and Subawi.pdf](http://www.apexjournal.org/rjaem/archive/2013/Oct/fulltext/Ahmad%20and%20Subawi.pdf)
- Ahmaruzzaman, M. (2008). Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. *Bioresource Technology*, 99(11), 5043–5050. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.021>
- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 327–363. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- Aimin Li, S. C. (2015). High Quality Oil Recovery from Oil Sludge Employing a Pyrolysis Process with Oil Sludge Ash Catalyst. *International Journal of Waste Resources*, 05(02). <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000176>
- Al-Futaisi, A., Jamrah, A., Yaghi, B., & Taha, R. (2007). Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 557–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.023>

- Al-Otoom, A., Allawzi, M., Al-Omari, N., & Al-Hsienat, E. (2010). Bitumen recovery from Jordanian oil sand by froth flotation using petroleum cycles oil cuts. *Energy*, 35(10), 4217–4225. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.07.008>
- Alcohols and ethers - A technical assessment of their application as fuels and fuel components, third edition. (2001). *API Publications*, (4261).
- Alexandre, V. M. F., de Castro, T. M. S., de Araújo, L. V., Santiago, V. M. J., Freire, D. M. G., & Cammarota, M. C. (2016). Minimizing solid wastes in an activated sludge system treating oil refinery wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 103, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.10.021>
- Aliabdo, A. A., Abd Elmoaty, A. E. M., & Aboshama, A. Y. (2016). Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete. *Construction and Building Materials*, 124, 866–877. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.016>
- Almeida, P. N. (2011). *Manual de Gestão de Resíduos Industriais*. Lisboa: AEP-Associação Empresarial de Portugal. <https://doi.org/338679/12>
- American Standard for Testing and. (2003). Standard Test Method for Ash from Petroleum Products. *Annual Book of ASTM Standards*. <https://doi.org/10.1520/D1894-14.2>
- An, C., Huang, G., Yao, Y., & Zhao, S. (2017). Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Science of the Total Environment*, 579, 537–556. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.062>
- Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., Leonelli, C., & Manfredini, T. (2016). Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies. *Ceramics International*, 42(12), 13333–13338. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.205>
- Aoudia, K., Azem, S., Aït Hocine, N., Gratton, M., Pettarin, V., & Seghar, S. (2017). Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Management*, 60, 471–481. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.051>
- APA. (2009). Regulamento das unidades de gestão de resíduos perigosos, 1–83. Retrieved from https://www.apambiente.pt/_zdata/Regulamento das Unidades de Gestao de residuos Perigosos no CIRVER.pdf
- APHA/AWWA/WEF. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *Standard Methods*, 541. <https://doi.org/ISBN 9780875532356>
- API. (1997). *Environmental Guidance Document: Waste Management in Exploration and Production Operations*. U.S. EPA HPV Challenge Program, American Petroleum Institute (API).
- API. (2010). *Category Assessment Document for Reclaimed Petroleum Hydrocarbons: Residual Hydrocarbon Wastes from Petroleum Refining*. U.S. EPA HPV Challenge Program, American Petroleum Institute (API). Washington Dc.

- Arora, D. K. (2015). Chemicals and Waste Management, 2015.
- ASTM E711-87. (2004). Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter. *Annual Book of ASTM Standards*, 87(Withdrawn 2011), 1–8. <https://doi.org/10.1520/E0711-87R04.2>
- Ayşegül Abuşoğlu, Emrah Özahi, A. İhsan Kutlar, H. A. (2017). Life cycle assessment (LCA) of digested sewage sludge incineration for heat and power production. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1684–1692. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.121>
- Bach, Q. V., & Skreiberg, Ø. (2016). Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 665–677. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.014>
- Baerthaler, G., Zischka, M., Haraldsson, C., & Obernberger, I. (2006). Determination of major and minor ash-forming elements in solid biofuels. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 983–997. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.007>
- Bai, X., Wang, G., Gong, C., Yu, Y., Liu, W., & Wang, D. (2017). Co-pelletizing characteristics of torrefied wheat straw with peanut shell. *Bioresource Technology*, 233, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.091>
- Balasubramanian, S., & Tyagi, R. D. (2016). *Value-Added Bio-products From Sewage Sludge. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Solid Waste Management*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63664-5.00002-2>
- Banerjee, S. S., Joshi, M. V., & Jayaram, R. V. (2006). Treatment of oil spills using organo-fly ash. *Desalination*, 195(1–3), 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.038>
- Barba, S., Villaseñor, J., Rodrigo, M. A., & Cañizares, P. (2017). Effect of the polarity reversal frequency in the electrokinetic-biological remediation of oxyfluorfen polluted soil. *Chemosphere*, 177, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.002>
- Baysal, A., & Akman, S. (2011). A practical method for the determination of sulphur in coal samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 85(5), 2662–2665. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.08.038>
- Ben Hassen Trabelsi, A., Zaafouri, K., Baghdadi, W., Naoui, S., & Ouerghi, A. (2018). Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process. *Renewable Energy*, 126, 888–896. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.002>
- Bhattacharyya, J. K., & Shekdar, A. V. (2003). Treatment and disposal of refinery sludges: Indian scenario. *Waste Management and Research*, 21(3), 249–261. <https://doi.org/10.1177/0734242X0302100309>
- Bläsing, M., Nazeri, K., & Müller, M. (2014). Release of alkali metal, sulphur and chlorine species during high-temperature gasification and co-gasification of hard coal, refinery residue, and petroleum

- coke. *Fuel*, 126, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.042>
- Blomberg, T. (2007). Free alkali-index for optimizing the fuel mixture in biomass co-firing. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning VII*, (January 2008), 14. Retrieved from <http://services.bepress.com/cgi/viewcontent.cgi?article=1013&context=eci/heatexchanger2007>
- Bolis, V., Capón-García, E., Weder, O., & Hungerbühler, K. (2018). New classification of chemical hazardous liquid waste for the estimation of its energy recovery potential based on existing measurements. *Journal of Cleaner Production*, 183, 1228–1240. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.050>
- Boltryk, M., Krupa, A., & Pawluczuk, E. (2018). Modification of the properties of the cement composites with the organic filler. *Construction and Building Materials*, 167, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.025>
- Bonfils, P., Company, J.-C., Deschamps, A., Gurlia, J.-P., Gouzien, L., Hombourger, T., ... Vidal, J. (2000). *Petroleum Refining 2 - Separation Process*. (J.-P. Wauquier, Ed.) (TECHNIP). Paris: Institut Français du Pétrole Publications.
- Boundy, B., Diegel, S. W., Wright, L., & Davis, S. C. (2011). Biomass Energy Data Book. Edition 4. Retrieved from cta.ornl.gov/bedb
- Bradley, H. B. (1987). *Petroleum Engineering Handbook*. Texas: Society Of Petroleum Engineers.
- Brady, A. J. E., Russell, J. W., & Holum, J. R. (2000). *Chemistry: matter and its changes*. New York: Wiley.
- Bridgwater, A. V., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479–1493. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)
- Brunner, P. H., & Rechberger, H. (2014). Waste to energy - key element for sustainable waste management. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.003>
- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., & McDonnell, K. (2011). A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4171–4186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>
- Calkins, W. H., & Bonifaz, C. (1984). Coal flash pyrolysis. *Fuel*, 63(12), 1716–1719. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90106-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90106-6)
- Cambiella, A., Benito, J. M., Pazos, C., & Coca, J. (2006). Centrifugal Separation Efficiency in the Treatment of Waste Emulsified Oils. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(1), 69–76. <https://doi.org/10.1205/cherd.05130>
- Capodaglio, A. G., & Callegari, A. (2017). Feedstock and process influence on biodiesel produced from waste sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 216, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.089>

- Carrasco, J. L., Gunukula, S., Boateng, A. A., Mullen, C. A., DeSisto, W. J., & Wheeler, M. C. (2017). Pyrolysis of forest residues: An approach to techno-economics for bio-fuel production. *Fuel*, 193, 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.063>
- Carvalho, P., & Marques, R. C. (2014). Economies of size and density in municipal solid waste recycling in Portugal. *Waste Management*, 34(1), 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.004>
- Castro, F., Vilarinho, C., & Soares, D. (2004). Gestão de Resíduos Industriais por Incorporação em Materiais para Construção Civil. *CONGRESSO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES*, 8, Quito, 2004 – “IBEROMET: VIII Congresso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales: Actas”. [S.l. : S.n., 2004], 1–8. Retrieved from <http://hdl.handle.net/1822/2333>
- Çengel, Y. A., & Bole, M. A. (2011). *THERMODYNAMICS An Engineering approach*. (M. G. H. Education, Ed.) (Eight Edit). Ney York.
- Cerqueira, A. A., & Regina, M. (2012). Electrolytic Treatment of Wastewater in the Oil Industry. In *New Technologies in The Oil and Gas Industry* (pp. 3–28). INTECH.
- Chang, C.-Y., Shie, J.-L., Lin, J.-P., Wu, C.-H., Lee, D.-J., & Chang, C.-F. (2000). Major Products Obtained from the Pyrolysis of Oil Sludge. *Energy & Fuels*, 14(6), 1176–1183. <https://doi.org/10.1021/ef0000532>
- Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051–1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
- Check, G. R. (2014). Two-stage ultrasonic irradiation for dehydration and desalting of crude oil: A novel method. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 81, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.04.011>
- Check, G. R., & Mowla, D. (2013). Theoretical and experimental investigation of desalting and dehydration of crude oil by assistance of ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.06.007>
- Chen, J., Wang, Y., Ding, S., Ding, J., Li, M., Zhang, C., & Zou, M. (2016). Sub- and super-critical water oxidation of wastewater containing organic and heavy metallic pollutants and recovery of superfine metallic particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2698–2705. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.014>
- Chen, L. Y., Cheng, C. W., & Liang, J. Y. (2015). Effect of esterification condensation on the Folin-Ciocalteu method for the quantitative measurement of total phenols. *Food Chemistry*, 170, 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.038>
- Chen, W. S., Chang, F. C., Shen, Y. H., & Tsai, M. S. (2011). The characteristics of organic sludge/sawdust derived fuel. *Bioresource Technology*, 102(9), 5406–5410. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.007>
- Chen, X., Ma, X., Peng, X., Lin, Y., & Yao, Z. (2018). Conversion of sweet potato waste to solid fuel via

- hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 249(381), 900–907. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.096>
- Chen, Y., Guo, L., Jin, H., Yin, J., Lu, Y., & Zhang, X. (2013). An experimental investigation of sewage sludge gasification in near and super-critical water using a batch reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(29), 12912–12920. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.076>
- Cheng, F., Cui, Z., Mallick, K., Nirmalakhandan, N., & Brewer, C. E. (2018). Hydrothermal liquefaction of high- and low-lipid algae: Mass and energy balances. *Bioresource Technology*, 258(December 2017), 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.100>
- Cheng, S., Li, A., & Yoshikawa, K. (2015). High Quality Oil Recovery from Oil Sludge Employing a Pyrolysis Process with Oil Sludge Ash Catalyst. *International Journal of Waste Resources*, 05(02). <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000176>
- Cheng, S., Wang, Y., Gao, N., Takahashi, F., Li, A., & Yoshikawa, K. (2016). Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.024>
- Chiang, H. L., Chao, C. G., Chang, C. Y., Wang, C. F., & Chiang, P. C. (2001). Residue characteristics and pore development of petrochemical industry sludge pyrolysis. *Water Research*, 35(18), 4331–4338. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00159-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00159-2)
- Chin-Hsing Kuo, & Chon-Lin Lee. (2009). Treatment of a Cutting Oil Emulsion by Microwave Irradiation. *Separation Science & Technology*, 44(8), 1799–1815. <https://doi.org/10.1080/01496390902775869>
- Collazo, J., Pazó, J. A., Granada, E., Saavedra, Á., & Eguía, P. (2012). Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis. *Energy*, 45(1), 746–752. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.07.018>
- Commission, E., & Environment, D. (2012). *Preparing a Waste Prevention Programme Guidance document*. Paris. Retrieved from <http://ec.europa.eu/environment/waste/prevention/guidelines.htm>
- Conesa, J. A., Moltó, J., Ariza, J., Ariza, M., & García-Barneto, A. (2014). Study of the thermal decomposition of petrochemical sludge in a pilot plant reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.009>
- Costa, P. A. D. C. (2006). *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos*.
- Couto, N. D., Silva, V. B., Monteiro, E., Rouboa, A., & Brito, P. (2017). An experimental and numerical study on the Miscanthus gasification by using a pilot scale gasifier. *Renewable Energy*, 109, 248–261. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.028>
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., & Gastaldi, M. (2017). Sustainable waste management: Waste to energy

- plant as an alternative to landfill. *Energy Conversion and Management*, 131, 18–31. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.012>
- D'Alessandro, B., D'Amico, M., Desideri, U., & Fantozzi, F. (2013). The IPRP (Integrated Pyrolysis Regenerated Plant) technology: From concept to demonstration. *Applied Energy*, 101, 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.04.036>
- da Silva, J. R. P., Merçon, F., da Silva, L. F., Andrade Cerqueira, A., Braz Ximango, P., & da Costa Marques, M. R. (2015). Evaluation of electrocoagulation as pre-treatment of oil emulsions, followed by reverse osmosis. *Journal of Water Process Engineering*, 8, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.09.009>
- da Silva, L. J., Alves, F. C., & de França, F. P. (2012). A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Management & Research*, 30(10), 1016–1030. <https://doi.org/10.1177/0734242X12448517>
- Dalai, A. K., Batta, N., Eswaramoorthi, I., & Schoenau, G. J. (2009). Gasification of refuse derived fuel in a fixed bed reactor for syngas production. *Waste Management (New York, N. Y.)*, 29(1), 252–8. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.02.009>
- Decisão da Comissão Europeia (2014/955/UE). (2014). Lista Europeia de Resíduos. *Jornal Oficial Da União Europeia*, 7, 53.
- Decreto-Lei n.º 152/2002. Diário da República Iª Série, n.º 119 de 23 de Maio de 2002 (2002).
- Decreto-Lei n.º 153/2003. (2003). Diário da República Iª série-A, n.º 158 de 11 de julho de 2003. Diário da República n.º 158, I série-A, 11 de julho de 2003.
- Decreto-Lei n.º 178/2006. (2006). Diário da República Iª série, n.º 117 de 5 de Setembro de 2006, 171, 6526–6545.
- Decreto-Lei n.º 183/2009. Diário da República Iª Série ,n.º 153 de 10 de agosto de 2009, 153 § (2009).
- Decreto-Lei n.º 236/98. (1998). Diário da República 1ª série, n.º 176 de 1 de agosto de 1998, 176(I Série-A), 3676–3722.
- Decreto-Lei n.º 239/97. (1997). Diário da República Iª Série, n.º 208 de 9 de Setembro de 1997, 4775–4780.
- Decreto-Lei n.º 267/2009. (2009). Diário da República Iª série, n.º 189 de 29 de setembro de 2009. Lisboa: Diário da República n.º 189, 1 série, 29 de setembro de 2009.
- Decreto-Lei n.º 73/2011. Diário da República Iª série, n.º 116 de 17 de junho de 2011 (2011). Lisboa: Diário da República, 1.ª série - N.º 116 - 17 de junho de 2011.
- Deng, S., Wang, X., Tan, H., Mikulčić, H., Li, Z., Cao, R., ... Vujanović, M. (2015). Experimental and modeling study of the long cylindrical oily sludge drying process. *Applied Thermal Engineering*, 91, 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.08.054>

- Deng, S., Wang, X., Tan, H., Mikulčić, H., Yang, F., Li, Z., & Duić, N. (2016). Thermogravimetric study on the Co-combustion characteristics of oily sludge with plant biomass. *Thermochimica Acta*, 633, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.006>
- Devi, P., & Saroha, A. K. (2017). Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. *Science of the Total Environment*, 578, 16–33. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220>
- DGEG. (2017). *Balanço Energético Sintético 2016*. Retrieved from www.dgeg.pt/wwwbase/wwwinclude/ficheiro.aspx?access=1&id=15901
- Dibdiakova, J., Wang, L., & Li, H. (2017). Heating Value and Ash Content of Downy Birch Forest Biomass. *Energy Procedia*, 105, 1302–1308. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.466>
- Directiva 2009/28/CE. (2009). Relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e susequentemente revoga as directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE. *Jornal Oficial da União Europeia*. https://doi.org/10.3000/17252555.L_2009.140.eng
- Diya'uddeen, B. H., Daud, W. M. A. W., & Abdul Aziz, a. R. (2011). Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 89(2), 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.11.003>
- Dörr de, P., Quadros, Cerqueira, V. S., Cazarolli, J. C., Peralba, M. do C. R., Camargo, F. A. O., ... Bento, F. M. (2016). Oily sludge stimulates microbial activity and changes microbial structure in a landfarming soil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 115, 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.07.018>
- Douglas, I., Meyer, S., Brons, G. B., Us, N. J., Perry, R., Us, T. X., ... Kennedy, R. J. (2006). Oil Tank Removal Method. United States.
- Duan, F., Liu, J., Chyang, C. S., Hu, C. H., & Tso, J. (2013). Combustion behavior and pollutant emission characteristics of RDF (refuse derived fuel) and sawdust in a vortexing fluidized bed combustor. *Energy*, 57, 421–426. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.070>
- Dybing, E., Eustis, S. L., Gérin, M., M. Ishidate, J., Krutovskikh, V. A., Langård, S., ... LUnable. (1988). Occupational Exposures in Petroleum Refining; © *International Agency for Research on Cancer*. Lyon: © International Agency for Research on Cancer. Retrieved from <http://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Evaluation-Of-Carcinogenic-Risks-To-Humans>
- Echeverría, V., Monsalve, G., & Vidales, H. (2002). Continous treatment of oily sludge at colombian refineries. *CT and F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2, 61–70.
- EIA. (2016). *International Energy Outlook 2016* (Vol. 0484). [https://doi.org/DOE/EIA-0484\(2014\)](https://doi.org/DOE/EIA-0484(2014))
- El-Naas, M. H., Surkatti, R., & Al-Zuhair, S. (2016). Petroleum refinery wastewater treatment: A pilot scale study. *Journal of Water Process Engineering*, 14, 71–76.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.10.005>

- Elektorowicz, M., & Habibi, S. (2005). Sustainable waste management: recovery of fuels from petroleum sludge. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 32(1), 164–169. <https://doi.org/10.1139/l04-122>
- Elektorowicz, M., Habibi, S., & Chifrina, R. (2006). Effect of electrical potential on the electro-demulsification of oily sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(2), 535–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.042>
- Emadi, B., Iroba, K. L., & Tabil, L. G. (2016). Effect of polymer plastic binder on mechanical, storage and combustion characteristics of torrefied and pelletized herbaceous biomass. *Applied Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.027>
- EN 14785:2003. (2003). *Residential space heating appliances fired by wood pellets. Draft pr EN 14785*. Brussels: CEN.
- EN ISO 17225-2:2014. (2014). Solid biofuels — Fuel specifications and classes, Part2: Graded wood pellets.
- Eneh, O. C. (2011). A review on petroleum: Source, uses, processing, products and the environment. *Journal of Applied Sciences*, 11(12), 2084–2091. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.2084.2091>
- Evdokimov, I. N., & Losev, A. P. (2014). Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 115, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.02.006>
- Fahim, A. Moahmed; Al-Sahhaf, Taher A.; Elkilani, A. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining*. (Elsevier, Ed.) (First, 201). Oxford: Elsevier B.V.
- Fakkaew, K., Koottatep, T., & Polprasert, C. (2017). Faecal sludge treatment and utilization by hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, 216, 421–426. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.031>
- Farooq, M. Z., Zeeshan, M., Iqbal, S., Ahmed, N., & Shah, S. A. Y. (2018). Influence of waste tire addition on wheat straw pyrolysis yield and oil quality. *Energy*, 144, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.026>
- Fernández-González, J. M., Grindlay, A. L., Serrano-Bernardo, F., Rodríguez-Rojas, M. I., & Zamorano, M. (2017). Economic and environmental review of Waste-to-Energy systems for municipal solid waste management in medium and small municipalities. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.003>
- Ferreira, A., Fagnani, K. C., Alves, H. J., Colpini, L. M. S., Kunh, S. S., Nastri, S., ... Melchiades, F. G. (2018). Effect of incorporating sludge from poultry slaughterhouse wastewater treatment system in ceramic mass for tile production. *Environmental Technology and Innovation*, 9, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.11.010>
- Ferreira, P. (2016). *Combustion of alternative biomass fuels in a domestic boiler and in a large-scale*

furnace. *Tese de Doutoramento*.

- Ferreira, P. T., Ferreira, M. E., & Teixeira, J. C. (2014). Analysis of Industrial Waste in Wood Pellets and Co-combustion Products. *Waste and Biomass Valorization*, 5(4), 637–650. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9271-6>
- Ferreira, R. M. A. (2009). *Parametrização das condições de combustão numa caldeira de biomassa*. Universidade do Minho.
- Figueiredo, J. M. (2000a). *Guia técnico -Sector Químico. PNAPRI - Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais*. Lisboa.
- Figueiredo, J. M. (2000b). *Guia técnico Sectorial - Sector da Metalurgia e Matalomecânica. PNAPRI - Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais*. Lisboa.
- Figueiredo, J. M. (2001). *Guia técnico - Sector da Indústria Marítima. PNAPRI - Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais*. Lisboa.
- Figueiredo, J. M. (2003a). *Guia Técnico - Sector da Produção de Energia. PNAPRI - Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais*. Lisboa.
- Figueiredo, J. M. (2003b). *Guia técnico do Sector da Refinação do Petróleo e Petroquímica. PNAPRI - Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais*. Lisboa.
- Fortuny, M., Oliveira, C. B. Z., Melo, R. L. F. V, Nele, M., Coutinho, R. C. C., & Santos, A. F. (2007). Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 21(3), 1358–1364. <https://doi.org/10.1021/ef0603885>
- Fountoulakis, M. S., Terzakis, S., Georgaki, E., Drakopoulou, S., Sabathianakis, I., Kouzoulakis, M., & Manios, T. (2009). Oil refinery sludge and green waste simulated windrow composting. *Biodegradation*, 20(2), 177–189. <https://doi.org/10.1007/s10532-008-9211-5>
- Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., & Varmuza, K. (2005). Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Analytica Chimica Acta*, 544(1–2 SPEC. ISS.), 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.041>
- Furimsky, E. (1999). Gasification in Petroleum Refinery of 21st Century. *Oil and Gas Science and Technology*, 54(5), 597–618. <https://doi.org/10.2516/ogst:1999051>
- Galhano dos Santos, R., Bordado, J. C., & Mateus, M. M. (2016). Potential biofuels from liquefied industrial wastes – Preliminary evaluation of heats of combustion and van Krevelen correlations. *Journal of Cleaner Production*, 137, 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.082>
- Gao, W., & Fatehi, P. (2018). Fly ash based adsorbent for treating bleaching effluent of kraft pulping process. *Separation and Purification Technology*, 195(December 2017), 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.002>
- García-Maraver, A., Popov, V., & Zamorano, M. (2011). A review of European standards for pellet quality. *Renewable Energy*, 36(12), 3537–3540. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.013>

- Garcia-Pérez, M., Chaala, A., & Roy, C. (2002). Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part II. Product yields and properties. *Fuel*, 81(7), 893–907. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00215-0)
- García, R., Pizarro, C., Álvarez, A., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2015). Study of biomass combustion wastes. *Fuel*, 148, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.079>
- Ghugare, S. B., & Tambe, S. S. (2017). Genetic programming based high performing correlations for prediction of higher heating value of coals of different ranks and from diverse geographies. *Journal of the Energy Institute*, 90(3), 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.03.002>
- Gilchrist, V. T. (1923). US 1455437 - Petroleum-Distillation Process. USA.
- Gill, R. T., Thornton, S. F., Harbottle, M. J., & Smith, J. W. N. (2016). Sustainability assessment of electrokinetic bioremediation compared with alternative remediation options for a petroleum release site. *Journal of Environmental Management*, 184, 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.036>
- Giusti, L. (2009). A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Management*, 29(8), 2227–2239. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.028>
- Gleiss, M., Hammerich, S., Kespe, M., & Nirschl, H. (2017). Application of the dynamic flow sheet simulation concept to the solid-liquid separation: Separation of stabilized slurries in continuous centrifuges. *Chemical Engineering Science*, 163, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.046>
- Gomes, T. J. de M. (2014). *Betões leves não estruturais produzidos com escória proveniente da Ilha de São Miguel*. Universidade de Lisboa, Instituto Superior Técnico. Retrieved from [https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/563345090413175/Tese Final Diogo.pdf](https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/563345090413175/Tese%20Final%20Diogo.pdf)
- Gong, Z., Wang, L., Wang, Z., Wang, Z., Xu, Y., Sun, F., ... Zhu, L. (2017). Experimental study on combustion and pollutants emissions of oil sludge blended with microalgae residue. *Journal of the Energy Institute*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.001>
- Gu, F., Guo, J., Zhang, W., Summers, P. A., & Hall, P. (2017). From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Science of The Total Environment*, 601–602, 1192–1207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.278>
- Gug, J., Cacciola, D., & Sobkowicz, M. J. (2015). Processing and properties of a solid energy fuel from municipal solid waste (MSW) and recycled plastics. *Waste Management*, 35, 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.031>
- Gundupalli, S. P., Hait, S., & Thakur, A. (2017). A review on automated sorting of source-separated municipal solid waste for recycling. *Waste Management*, 60, 56–74. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.015>

- Guo, F., Li, X., Liu, Y., Peng, K., Guo, C., & Rao, Z. (2018). Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts. *Energy Conversion and Management*, 167(February), 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.094>
- Guo, F., Wang, X., & Yang, X. (2017). Potential pyrolysis pathway assessment for microalgae-based aviation fuel based on energy conversion efficiency and life cycle. *Energy Conversion and Management*, 132, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.020>
- Guo, F., & Zhong, Z. (2017). Experimental studies on combustion of composite biomass pellets in fluidized bed. *Science of The Total Environment*, 599–600, 926–933. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.026>
- Guo, S., Fan, R., Li, T., Hartog, N., Li, F., & Yang, X. (2014). Synergistic effects of bioremediation and electrokinetics in the remediation of petroleum-contaminated soil. *Chemosphere*, 109, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.007>
- Habibi, S. (2004). *A new electrokinetic technology for revitalization of oily sludge*. Concordia University, Canada.
- Habl, M. A., Frohner, A., Tondl, G., & Pfeifer, C. (2017). Fluid dynamics study on a dual fluidized bed cold-flow model. *Powder Technology*, 316, 469–475. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.064>
- Hago, A. W., Hassan, H. F., Al Rawas, A., Taha, R., & Al-Hadidi, S. (2007). Characterization of concrete blocks containing petroleum-contaminated soils. *Construction and Building Materials*, 21(5), 952–957. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.04.006>
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Han, Y., Zhang, Y., Xu, C., & Hsu, C. S. (2018). Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. *Fuel*, 221(November 2017), 144–158. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.110>
- Handwerk, G., & Gary, J. (2001). *Petroleum Refining*. New York: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780824745172>
- Hansted, A. L. S., Cacuro, T. A., Nakashima, G. T., Costa, V. E., Yamamoto, H., & Yamaji, F. M. (2018). Use of a lignocellulosic residue as solid fuel: The effect of ash content in the energy potential. *Industrial Crops and Products*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.042>
- Haro, H. A. V., de Paula Gomes, M. S., & Rodrigues, L. G. (2018). Numerical analysis of carbon dioxide injection into a high permeability layer for CO₂-EOR projects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.009>
- Hawash, S. I., Farah, J. Y., & El-Diwani, G. (2017). Pyrolysis of agriculture wastes for bio-oil and char production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 369–372.

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.021>

- He, C., Tang, C., Li, C., Yuan, J., Tran, K.-Q., Bach, Q.-V., ... Yang, Y. (2018). Wet torrefaction of biomass for high quality solid fuel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91(May 2017), 259–271. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.097>
- Hejazi, R. F., Husain, T., & Khan, F. I. (2003). Landfarming operation of oily sludge in arid region - Human health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 99(3), 287–302. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00062-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00062-1)
- HILLER. (n.d.). Centrifugas 3-fases para maior eficiência na produção e recuperação de petróleo. Retrieved from http://www.hillerzentri.de/images/decaoil_recycling_pt.pdf
- Hinshaw, G. D., & Trenholm, A. R. (2001). Hazardous waste incineration emissions in perspective. *Waste Management*, 21(5), 471–475. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00131-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00131-8)
- Hita, I., Arabiourrutia, M., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J. M., & Castaño Sánchez, P. (2016). Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 745–759. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081>
- Hlavsová, A., Corsaro, A., Raclavská, H., Juchelková, D., Škrobánková, H., & Frydrych, J. (2014). Syngas production from pyrolysis of nine composts obtained from nonhybrid and hybrid perennial grasses. *Scientific World Journal*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/723092>
- Hong, J., Xu, C., Hong, J., Tan, X., & Chen, W. (2013). Life cycle assessment of sewage sludge co-incineration in a coal-based power station. *Waste Management*, 33(9), 1843–1852. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.007>
- Hoseinpour, M., Sadrnia, H., Tabasizadeh, M., & Ghobadian, B. (2017). Energy and exergy analyses of a diesel engine fueled with diesel, biodiesel-diesel blend and gasoline fumigation. *Energy*, 141, 2408–2420. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.131>
- Hossain, M. K., Strezov, V., & Nelson, P. F. (2009). Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1–2), 442–446. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.010>
- Hossain, M. U., Leu, S. Y., & Poon, C. S. (2016). Sustainability analysis of pelletized bio-fuel derived from recycled wood product wastes in Hong Kong. *Journal of Cleaner Production*, 113(2016), 400–410. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.069>
- Hou, S. S., Chen, M. C., & Lin, T. H. (2014). Experimental study of the combustion characteristics of densified refuse derived fuel (RDF-5) produced from oil sludge. *Fuel*, 116, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.001>
- Hsu, Y. L., & Liu, C. C. (2011). Evaluation and selection of regeneration of waste lubricating oil technology. *Environmental Monitoring and Assessment*, 176(1–4), 197–212.

<https://doi.org/10.1007/s10661-010-1576-3>

- Hu, G., Li, J., & Hou, H. (2015). A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 832–840. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.028>
- Hu, G., Li, J., & Zeng, G. (2013). Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 470–90. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>
- Hu, G., Li, J., Zhang, X., & Li, Y. (2017). Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, 192, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.069>
- Hu, J., Gan, J., Li, J., Luo, Y., Wang, G., Wu, L., & Gong, Y. (2017). Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel*, 188, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.068>
- Hua, T., Chunyi, L. I., Chaohe, Y., & Honghong, S. (2008). Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins *, 16(3), 394–400.
- Huang, M., Ying, X., Shen, D., Feng, H., Li, N., Zhou, Y., & Long, Y. (2017). Evaluation of oil sludge as an alternative fuel in the production of Portland cement clinker, 152, 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.157>
- Huang, Q., Wang, J., Qiu, K., Pan, Z., Wang, S., Chi, Y., & Yan, J. (2015). Catalytic pyrolysis of petroleum sludge for production of hydrogen-enriched syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(46), 16077–16085. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.139>
- Huang, Y., Finell, M., Larsson, S., Wang, X., Zhang, J., Wei, R., & Liu, L. (2017). Biofuel pellets made at low moisture content - Influence of water in the binding mechanism of densified biomass. *Biomass and Bioenergy*, 98, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.002>
- Hwang, I. H., Kobayashi, J., & Kawamoto, K. (2014). Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF. *Waste Management*, 34(2), 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.009>
- Imanbayev, Y., Tileuberdi, Y., Ongarbayev, Y., Mansurov, Z., Batyrbayev, A., Akkazin, Y., ... Rudyk, S. (2017). Changing the structure of resin-asphaltenes molecules in cracking. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 19(2), 147–154. <https://doi.org/10.18321/ectj645>
- Inácio, M., Pereira, V., & Pinto, M. (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(1–2), 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.10.004>
- INE - Instituto Nacional de Estatística. (2016). *Estatísticas do Ambiente 2015*. (INE - Instituto Nacional de Estatística, Ed.). Retrieved from

https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=277089428&PUBLICACOESmodo=2

- Islam, B. (2015). Petroleum sludge, its treatment and disposal: A review. *International Journal of Chemical Sciences*, 13(4), 1584–1602.
- J., C. T., & Anand, K. B. (2018). Utilization of Recycled Waste as Filler in Foam concrete. *Journal of Building Engineering*, 19(17), 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.04.032>
- Jadhav, D. A., Ghosh Ray, S., & Ghangrekar, M. M. (2017). Third generation in bio-electrochemical system research - A systematic review on mechanisms for recovery of valuable by-products from wastewater. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(January 2016), 1022–1031. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.096>
- Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis—A Technological Review. *Energies*, 5, 4952–5001. <https://doi.org/10.3390/en5124952>
- Jasmine, J., & Mukherji, S. (2015). Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia. *Journal of Environmental Management*, 149, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.007>
- Jean, D. S., Chu, C. P., & Lee, D. J. (2001). Freeze/Thaw Treatment of Oily Sludge From Petroleum Refinery Plant. *Separation Science and Technology*, 36(12), 2733–2746. <https://doi.org/10.1081/SS-100107222>
- Jean, D. S., Lee, D. J., & Wu, J. C. S. (1999). Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing. *Water Research*, 33(7), 1756–1759. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00005-6)
- Jekayinfa, S. O., & Omisakin, O. S. (2005). The energy potentials of some agricultural wastes as local fuel materials in Nigeria. *Agricultural Engineering International: CIGR Ejournal*, 7(Manuscript EE 05 003), 1–10.
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles, T. R., & Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1–3), 17–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
- Jeong, H. J., Hwang, I. S., Park, S. S., & Hwang, J. (2017). Investigation on co-gasification of coal and biomass in Shell gasifier by using a validated gasification model. *Fuel*, 196, 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.103>
- Jia, H., Zhao, S., Zhou, X., Qu, C., Fan, D., & Wang, C. (2017). Low-temperature pyrolysis of oily sludge: Roles of Fe/Al-pillared bentonites. *Archives of Environmental Protection*, 43(3), 82–90. <https://doi.org/10.1515/aep-2017-0027>
- Jiang, L., Yuan, X., Xiao, Z., Liang, J., Li, H., Cao, L., ... Zeng, G. (2016). A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet: Energy input and pellet properties. *Energy Conversion and Management*, 126, 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.035>

- Jiang, W., Chen, M., Yang, J., Deng, Z., Liu, Y., Bian, J., ... Hou, D. (2017). Dynamic experimental study of a new electrocoagulation apparatus with settlement scheme for the removal process in oilfield. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801(February), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.017>
- Jiménez-García, G., & Maya-Yescas, R. (2015). Differences between Fisher-Tropsch synthesis of either gasoline or diesel based on changes of entropy and free energy. *Fuel*, 149, 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.041>
- Jing, G., Luan, M., Han, C., Chen, T., & Wang, H. (2012). An effective process for removing organic compounds from oily sludge using soluble metallic salt. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1446–1449. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.02.002>
- Johnson, O. A., Madzlan, N., & Kamaruddin, I. (2015). Encapsulation of petroleum sludge in building blocks. *CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS*, 78, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.122>
- Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., ... Singh, B. R. (2017). Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research*, 156(August 2016), 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.010>
- Kafle, S., Euh, S. H., Cho, L., Nam, Y. S., Oh, K. C., Choi, Y. S., ... Kim, D. H. (2017). Tar fouling reduction in wood pellet boiler using additives and study the effects of additives on the characteristics of pellets. *Energy*, 129, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.105>
- Kalpna Balakrishnan, Chen, G., Brauer, M., Chow, J., DeMarini, D. M., Knudsen, L. E., ... Phillips, D. H. (2015). To Humans Outdoor Air Pollution. © International Agency for Research on Cancer. Retrieved from <http://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Evaluation-Of-Carcinogenic-Risks-To-Humans>
- Kamm, B., Gruber, P. R., & Kamm, and M. (2006). *Biorefineries – Industrial Processes and Products*.
- Karamalidis, A. K., & Voudrias, E. a. (2007). Release of Zn, Ni, Cu, SO₄(2-) and CrO₄(2-) as a function of pH from cement-based stabilized/solidified refinery oily sludge and ash from incineration of oily sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 591–606. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.034>
- Karayildirim, T., Yanik, J., Yuksel, M., & Bockhorn, H. (2006). Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. *Fuel*, 85(10–11), 1498–1508. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.12.002>
- Kazagic, A., & Smajevic, I. (2009). Synergy effects of co-firing wooden biomass with Bosnian coal. *Energy*, 34(5), 699–707. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.10.007>
- Kelessidis, A., & Stasinakis, A. S. (2012). Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management*, 32(6), 1186–1195. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.012>

- Keon, S. R., Sang, H. B., Choi, J. H., Yong, P. H., Young, T. R., Jae, S. S., ... Lee, H. (2007). Destruction and removal of PCBs in waste transformer oil by a chemical dechlorination process. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28(4), 520–528. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.4.520>
- Khan, M. K., Sarkar, B., Zeb, H., Yi, M., & Kim, J. (2017). Simultaneous breaking and conversion of petroleum emulsions into synthetic crude oil with low impurities. *Fuel*, 199, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.070>
- Kim, D., Park, S., & Park, K. Y. (2017). Upgrading the fuel properties of sludge and low rank coal mixed fuel through hydrothermal carbonization. *Energy*, 141, 598–602. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.113>
- Kim, K. H., Kim, T. S., Lee, S. M., Choi, D., Yeo, H., Choi, I. G., & Choi, J. W. (2013). Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. *Renewable Energy*, 50, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.06.030>
- Kislik, V. S. (2012). *Solvent Extraction Classical and Novel Approaches*. (Elsevier, Ed.) (2012th ed.). Oxford.
- Kocer, A., Yaka, I. F., & Gungor, A. (2017). Evaluation of greenhouse residues gasification performance in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), 23244–23249. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.110>
- Kokalj, F., Arbiter, B., & Samec, N. (2017). Sewage sludge gasification as an alternative energy storage model. *Energy Conversion and Management*. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.076>
- Kondoh, H., Nakasaka, Y., Kitaguchi, T., Yoshikawa, T., Tago, T., & Masuda, T. (2016). Upgrading of oil sand bitumen over an iron oxide catalyst using sub- and super-critical water. *Fuel Processing Technology*, 145, 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.030>
- Konduri, M. K. R., & Fatehi, P. (2017). Influence of pH and ionic strength on flocculation of clay suspensions with cationic xylan copolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 530(April), 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.045>
- Koottatep, T., Fakkaew, K., Tajai, N., Pradeep, S. V., & Polprasert, C. (2016). Sludge stabilization and energy recovery by hydrothermal carbonization process. *Renewable Energy*, 99, 978–985. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.068>
- Koren, J., & Syversen, U. (1995). *State-of- the-Art Electroflocculation*. Fredrikstad.
- Kriipsalu, M., Marques, M., & Maastik, A. (2008). Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 10(1), 79–86. <https://doi.org/10.1007/s10163-007-0188-7>
- Krupp, B., & Vesa, A. (2011). Biomass fuel pellet using recycle rubber and bitumen. United States. Retrieved from <https://www.google.com/patents/US20110162265>

- Krutof, A., & Hawboldt, K. (2016). Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 406–419. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.304>
- Kulkarni, A. K., Daneshvarhosseini, S., & Yoshida, H. (2011). Effective recovery of pure aluminum from waste composite laminates by sub- and super-critical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 55(3), 992–997. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.09.007>
- Kumar, A., Holuszko, M., & Espinosa, D. C. R. (2017). E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling*, 122, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.018>
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A., & Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(March 2017), 1742–1770. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>
- Kumaravel, S. T., Murugesan, A., & Kumaravel, A. (2016). Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 1678–1685. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.035>
- Kwak, T. H., Maken, S., Lee, S., Park, J. W., Min, B. ryul, & Yoo, Y. D. (2006). Environmental aspects of gasification of Korean municipal solid waste in a pilot plant. *Fuel*, 85(14–15), 2012–2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.03.012>
- Lam, S. S., Russell, A. D., Lee, C. L., Lam, S. K., & Chase, H. a. (2012). Production of hydrogen and light hydrocarbons as a potential gaseous fuel from microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(6), 5011–5021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.016>
- Lausselet, C., Cherubini, F., Oreggioni, G. D., del Alamo Serrano, G., Becidan, M., Hu, X., ... Strømman, A. H. (2017). Norwegian Waste-to-Energy: Climate change, circular economy and carbon capture and storage. *Resources, Conservation and Recycling*, 126(March), 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.025>
- Lavoisier, A.-L. de. (1789). *Traité élémentaire de chimie: présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*. Paris: Academie des Sciences e de la Société Royale de Médecine. Retrieved from http://books.google.fr/books/about/Traité_élémentaire_de_chimie.html?hl=fr&id=d2n7gY5SI2YC&pgis=1
- Lee, J. H., Reddy, K. H., Jung, J. S., Yang, E. H., & Moon, D. J. (2014). Role of support on higher alcohol synthesis from syngas. *Applied Catalysis A: General*, 480, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.026>
- Li, C.-T., Lee, W.-J., Mi, H.-H., & Su, C.-C. (1995). PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures. *Science of The Total Environment*, 170(3), 171–183.

[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04705-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04705-X)

- Li, X., Xu, H., Liu, J., Zhang, J., Li, J., & Gui, Z. (2016). Cyclonic state micro-bubble flotation column in oil-in-water emulsion separation. *Separation and Purification Technology*, 165, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.021>
- Li, Z., Wu, P., Hou, X., Liu, D., Wang, J., Lou, B., & Kong, X. (2017). Probing the essence of strong interaction in oily sludge with thermodynamic analysis. *Separation and Purification Technology*, 187, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.044>
- Liang, J., Zhao, L., Du, N., Li, H., & Hou, W. (2014). Solid effect in solvent extraction treatment of pre-treated oily sludge. *Separation and Purification Technology*, 130, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.027>
- Lim, M. T., Phan, A., Roddy, D., & Harvey, A. (2015). Technologies for measurement and mitigation of particulate emissions from domestic combustion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 574–584. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.090>
- Lin, B., Huang, Q., & Chi, Y. (2018). Co-pyrolysis of oily sludge and rice husk for improving pyrolysis oil quality. *Fuel Processing Technology*, 177(April), 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.002>
- Lin, B., Wang, J., Huang, Q., & Chi, Y. (2017). Effects of potassium hydroxide on the catalytic pyrolysis of oily sludge for high-quality oil product. *Fuel*, 200, 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.065>
- Lin, Y., Ma, X., Peng, X., & Yu, Z. (2017). Hydrothermal carbonization of typical components of municipal solid waste for deriving hydrochars and their combustion behavior. *Bioresource Technology*, 243, 539–547. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.117>
- Lin, Y., Ma, X., Yu, Z., & Cao, Y. (2014). Investigation on thermochemical behavior of co-pyrolysis between oil-palm solid wastes and paper sludge. *Bioresource Technology*, 166, 444–450. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.101>
- Liu, C., Li, H., Zhang, Y., & Liu, C. (2016). Improve biogas production from low-organic-content sludge through high-solids anaerobic co-digestion with food waste. *Bioresource Technology*, 219, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.130>
- Liu, J., Jiang, X., & Han, X. (2011). Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 1205–13. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.032>
- Liu, W., Luo, Y., Teng, Y., Li, Z., & Ma, L. Q. (2010). Bioremediation of oily sludge-contaminated soil by stimulating indigenous microbes. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(1), 23–9. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9262-5>
- Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S., & Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel

- from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943–949. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069>
- Lobo, F. L., Wang, H., Huggins, T., Rosenblum, J., Linden, K. G., & Ren, Z. J. (2016). Low-energy hydraulic fracturing wastewater treatment via AC powered electrocoagulation with biochar. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.020>
- Lombardi, L., Mendecka, B., & Carnevale, E. (2017). Comparative life cycle assessment of alternative strategies for energy recovery from used cooking oil. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.016>
- López-Vizcaíno, R., Yustres, A., León, M. J., Saez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., & Navarro, V. (2017). Multiphysics Implementation of Electrokinetic Remediation Models for Natural Soils and Porewaters. *Electrochimica Acta*, 225, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.102>
- Lora, E. E. S., Andrade, R. V., Ángel, J. D. M., Leite, M. A. H., Rocha, M. H. R., & Sales, C. A. V. B. (2012). Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis - Volume 1*, 1200.
- Lu, Y.-J., Tsai, M.-J., & Chang, F.-C. (2017). Forest Waste Derived Fuel with Waste Cooking Oil. *Energy Procedia*, 105, 1250–1254. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.434>
- Luengo, C. A., Felfli, F. E. F., & Bezzon, G. (2008). Pirólise e torrefação de biomassa. *Biomassa Para Energia*, 1–27.
- Ma, W., Du, G., Li, J., Fang, Y., Hou, L., Chen, G., & Ma, D. (2017). Supercritical water pyrolysis of sewage sludge. *Waste Management*, 59, 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.053>
- Ma, Z., Gao, N., Xie, L., & Li, A. (2014). Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.003>
- Machado, R. G. F. (2012). *Incorporação de Lamas de Pedreira em Argamassas*. Universidade do Minho.
- Machin, E. B., Pedroso, D. T., & de Carvalho Jr., J. A. (2017). Energetic valorization of waste tires. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68(September 2016), 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.110>
- Makadia, T. H., Adetutu, E. M., Simons, K. L., Jardine, D., Sheppard, P. J., & Ball, A. S. (2011). Re-use of remediated soils for the bioremediation of waste oil sludge. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 866–871. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.059>
- Makarfi Isa, Y., & Ganda, E. T. (2018). Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(July 2017), 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.036>
- Malinauskaite, J., Jouhara, H., Czajczyńska, D., Stanchev, P., Katsou, E., Rostkowski, P., ... Spencer,

- N. (2017). Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe. *Energy*, 141, 2013–2044. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.128>
- Mansur, A. A. (2015). Recovery and Characterization of Oil from Waste Crude Oil Tank Bottom Sludge from Azzawiya Oil Refinery in Libya. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 05(01), 1–11. <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000118>
- Marín, J. A., Moreno, J. L., Hernández, T., & García, C. (2006). Bioremediation by composting of heavy oil refinery sludge in semiarid conditions. *Biodegradation*, 17(3), 251–261. <https://doi.org/10.1007/s10532-005-5020-2>
- Marrot, B., Barrios-Martinez, A., Moulin, P., & Roche, N. (2006). Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 30(2), 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.03.006>
- Martínez González, A., Silva Lora, E. E., Escobar Palacio, J. C., & Almazán del Olmo, O. A. (2018). Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7808–7822. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.025>
- Mathew, S., Zakaria, Z. A., & Musa, N. F. (2015). Antioxidant property and chemical profile of pyroligneous acid from pineapple plant waste biomass. *Process Biochemistry*, 50(11), 1985–1992. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.07.007>
- Mazlova, E. A. ; M. (1999). Ecological characteristics of oil sluges. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 35(1), 49–53.
- Melorose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). World population prospects. *United Nations*, 1(6042), 587–92. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Meneses, J. M. de, Vasconcelos, R. de F., Fernandes, T. de F., & Araújo, G. T. de. (2012). Tratamento do Efluente do Biodiesel Utilizando a Eletrocoagulação/Fotação:Investigação dos Parâmetros Operacionais. *Quim.Nova*, 35(2), 235–240.
- Mishra, S. K. (1989). Separation Process for Treatment of Oily Sludge.
- Modarres, A., & Ayar, P. (2014). Coal waste application in recycled asphalt mixtures with bitumen emulsion. *Journal of Cleaner Production*, 83, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.082>
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>
- Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)-science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84, 29–41. <https://doi.org/10.1016/S0304->

- Moltó, J., Barneto, A. G., Ariza, J., & Conesa, J. a. (2013). Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.012>
- Monteiro, E., Ismail, T. M., Ramos, A., Abd El-Salam, M., Brito, P. S. D., & Rouboa, A. (2017). Assessment of the miscanthus gasification in a semi-industrial gasifier using a CFD model. *Applied Thermal Engineering*, 123, 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.05.128>
- Monteiro, S. N., Silva, F. A. N., & Vieira, C. M. F. (2006). Microstructural evaluation of a clay ceramic incorporated with petroleum waste. *Applied Clay Science*, 33(3–4), 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.005>
- Monteiro, S. N., & Vieira, C. M. F. (2005). Effect of oily waste addition to clay ceramic. *Ceramics International*, 31(2), 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.05.002>
- Monteiro, S. N., Vieira, C. M. F., Ribeiro, M. M., & Silva, F. a N. (2007). Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes. *Construction and Building Materials*, 21(11), 2007–2011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.035>
- Moya, D., Aldás, C., López, G., & Kaparaju, P. (2017). Municipal solid waste as a valuable renewable energy resource: A worldwide opportunity of energy recovery by using Waste-To-Energy Technologies. *Energy Procedia*, 134, 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.618>
- Nabavi-Pelesaraei, A., Bayat, R., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Afrasyabi, H., & Chau, K. wing. (2017). Modeling of energy consumption and environmental life cycle assessment for incineration and landfill systems of municipal solid waste management - A case study in Tehran Metropolis of Iran. *Journal of Cleaner Production*, 148, 427–440. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.172>
- Naggar, a Y. El, Saad, E. a, Kandil, a T., & Elmoher, H. O. (2010). Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. *Journal of Petroleum Technology*, 1(November), 10–19.
- Nazem, M. A., & Tavakoli, O. (2017). Bio-oil production from refinery oily sludge using hydrothermal liquefaction technology. *Journal of Supercritical Fluids*, 127(December 2016), 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.020>
- Neumann, H. J., Paczynska-Lahme, B., & Severin, D. (1981). Composition and Properties of Petroleum. *Geology of Petroleum*, 5(12), 137. <https://doi.org/10.1180/minmag.1982.046.341.29>
- Nidheesh, P. V., & Singh, T. S. A. (2017). Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. *Chemosphere*, 181, 418–432. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.082>
- Niessen, W. R., P.E, & B.C.E.E. (2010). *Combustion and Incineration Processes - Applications in Environmental Engineering*. (Taylor & Francis Group, Ed.) (4th Editio). Boca Raton: CRC Press.
- Niza, S., Santos, E., Costa, I., Ribeiro, P., & Ferrão, P. (2014). Extended producer responsibility policy

- in Portugal: a strategy towards improving waste management performance. *Journal of Cleaner Production*, 64, 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.037>
- Nobre, C. P. (2014). *Produção sustentável de peletes através da incorporação de resíduos industriais, florestais, agroindustriais e urbanos. Tese de mestrado*. FCT.
- Np En 206-1:2007. (2007). Betão - Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidadedesempenho, produção e conformidade. *CEN*, 84.
- Nunes, L. J. R., Godina, R., Matias, J. C. O., & Catalão, J. P. S. (2018). Economic and environmental benefits of using textile waste for the production of thermal energy. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1353–1360. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.154>
- Nunes, L. J. R., Matias, J. C. O., & Catalão, J. P. S. (2013). Energy recovery from cork industrial waste: Production and characterisation of cork pellets. *Fuel*, 113, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.052>
- Nunes, L. J. R., Matias, J. C. O., & Catalão, J. P. S. (2016). Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.053>
- Obernberger, I., & Thek, G. (2004). Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*, 27(6), 653–669. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.07.006>
- Ong, Y. K., & Bhatia, S. (2009). The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. *Energy*, 35(1), 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.09.001>
- Osman, M. (2014). Waste Water Treatment in Chemical Industries: The Concept and Current Technologies. *Journal of Waste Water Treatment & Analysis*, 05(01), 1–12. <https://doi.org/10.4172/2157-7587.1000164>
- Özsin, G., & Pütün, A. E. (2017). Insights into pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and polystyrene: Thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analysis. *Energy Conversion and Management*, 149(July), 675–685. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.059>
- Pampuro, N., Bagagiolo, G., Priarone, P. C., & Cavallo, E. (2017). Effects of pelletizing pressure and the addition of woody bulking agents on the physical and mechanical properties of pellets made from composted pig solid fraction. *Powder Technology*, 311, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.092>
- Parikh, J., Channiwala, S. A., & Ghosal, G. K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 84(5), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>
- Park, S. S., Seo, D. K., Lee, S. H., Yu, T.-U., & Hwang, J. (2012). Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor. *Journal of*

- Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.009>
- Parkash, S. (2010). *Petroleum fuels manufacturing Handbook*. (Mc Graw Hill, Ed.). New York: Mc Graw Hill.
- Parlamento Europeu e do Conselho. (2008). Diretiva 2008/98/CE de 19 de Novembro de 2008. *Jornal Oficial Da União Europeia*, 312, 3–30.
- Patel, M., Zhang, X., & Kumar, A. (2016). Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1486–1489. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.070>
- Pazoki, M., & Hasanidarabadi, B. (2017). Management of toxic and hazardous contents of oil sludge in Siri Island. *Global J. Environ. Sci. Manage*, 3(1), 33–42. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2017.03.01.004>
- Pinheiro, B. C. A., & Holanda, J. N. F. (2013). Reuse of solid petroleum waste in the manufacture of porcelain stoneware tile. *Journal of Environmental Management*, 118, 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.043>
- Pinheiro, B. C. a, & Holanda, J. N. F. (2013). Obtainment of porcelain floor tiles added with petroleum oily sludge. *Ceramics International*, 39(1), 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.092>
- Pinto, F., André, R. N., Carolino, C., & Miranda, M. (2014). Hot treatment and upgrading of syngas obtained by co-gasification of coal and wastes. *Fuel Processing Technology*, 126, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.016>
- Plaza, P. P. (2013). *The Development of a Slagging and Fouling Predictive Methodology for Large Scale Pulverised Boilers Fired with Coal / Biomass Blends* By. Cardiff University.
- Portaria n.º 209/2004. Diário da República n.º 53, Iª série - B de 3 de Março de 2004 (2004).
- Portaria n.º 677/2009. Diário da República, Iª série, n.º 119 de 23 de Junho de 2009 (2009). Retrieved from www.dre.pt
- Portaria n.º 80/2006. Diário da República, 1ª série-B, n.º 16 de 23 de Janeiro, 16 § (2006). Retrieved from www.dre.pt
- Prithiraj, S., & Kauchali, S. (2017). Yields from pyrolysis of refinery residue using a batch process. *South African Journal of Chemical Engineering*, 24, 95–115. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.07.003>
- Pronobis, M. (2005). Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass and Bioenergy*. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.003>
- Qin, L., Han, J., He, X., Zhan, Y., & Yu, F. (2015). Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Management*, 154, 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.030>

- Qin, X. S., Huang, G. H., & He, L. (2009). Simulation and optimization technologies for petroleum waste management and remediation process control. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 54–76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.07.002>
- Rabbani, M., Heidari, R., Farrokhi-Asl, H., & Rahimi, N. (2018). Using metaheuristic algorithms to solve a multi-objective industrial hazardous waste location-routing problem considering incompatible waste types. *Journal of Cleaner Production*, 170, 227–241. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.029>
- Rajaković, V., & Skala, D. (2006). Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation. *Separation and Purification Technology*, 49(2), 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.012>
- Ramaswamy, B., Kar, D. D., & De, S. (2007). A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *Journal of Environmental Management*, 85(1), 150–154. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.08.009>
- Reddy, M. V., Devi, M. P., Chandrasekhar, K., Goud, R. K., & Mohan, S. V. (2011). Aerobic remediation of petroleum sludge through soil supplementation: microbial community analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 80–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.061>
- Reis, J. C. (1996). *Environmental control in Petroleum Engineering*. Houston: Gulf Publishing Company.
- REN. (2017). Dados Técnicos - 2016. *REN*, 36. Retrieved from [https://www.ren.pt/files/2017-03/2017-03-24140032_7a820a40-3b49-417f-a962-6c4d7f037353\\$7319a1b4-3b92-4c81-98d7-fea4bfefafcd\\$912d7292-4d3c-4faa-8a0b-2f750e707e15\\$File\\$pt\\$1.pdf](https://www.ren.pt/files/2017-03/2017-03-24140032_7a820a40-3b49-417f-a962-6c4d7f037353$7319a1b4-3b92-4c81-98d7-fea4bfefafcd$912d7292-4d3c-4faa-8a0b-2f750e707e15$File$pt$1.pdf)
- Resolução do Conselho de Ministros n.º 20/2013. Diário da república n.º 70, Iª Série de 10 de abril de 2013, Diário da república n.º 70, I Série, 10 de abril de 2013 § (2013).
- Rezaei, P. S., Shafaghat, H., & Daud, W. M. A. W. (2014). Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 469, 490–511. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036>
- Rocha, O. R. S., Dantas, R. F., Duarte, M. M. M. B., Duarte, M. M. L., & Silva, V. L. (2010). Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.050>
- Rochman, F. F., Ashton, W. S., & Wiharjo, M. G. M. (2016). E-waste, money and power: Mapping electronic waste flows in Yogyakarta, Indonesia. *Environmental Development*, (February), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2017.02.002>
- Roderick, M. L., Berry, S. L., & Roderick, M. L. (2005). Plant – water relations and the fibre saturation point, 25–37.
- Rodríguez-Reinoso, F., Martínez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., Gómez De Salazar, C., & Romero-Palazón, E. (2001). Pyrolysis of petroleum residues. III. Kinetics of pyrolysis. *Carbon*,

39(1), 61–71. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00073-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00073-7)

- Rover, M. R., & Brown, R. C. (2013). Quantification of total phenols in bio-oil using the Folin-Ciocalteu method. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 366–371. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.011>
- Ruiz, J. A., Juárez, M. C., Morales, M. P., Muñoz, P., & Mendivil, M. A. (2013). Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.021>
- Sági, D., Holló, A., Varga, G., & Hancsók, J. (2017). Co-hydrogenation of fatty acid by-products and different gas oil fractions. *Journal of Cleaner Production*, 161, 1352–1359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.081>
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262–2289. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- Saikia, N. J., Sengupta, P., Gogoi, P. K., & Borthakur, P. C. (2001). Physico-chemical and cementitious properties of sludge from oil field effluent treatment plant. *Cement and Concrete Research*, 31(8), 1221–1225. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00550-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00550-6)
- Salgueiro, T. (2014). Estudo de Biocombustíveis Sólidos : Importância das Cinzas para Processos de Combustão, 176.
- Santander, M., Rodrigues, R. T., & Rubio, J. (2011). Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 375(1–3), 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.027>
- Santo, C. M. E. (2010). A Indústria de Refinação de Petróleo: Características e Tratamento das Águas Residuais. *E-LP Engineering and Technology Journal*, 21–46. Retrieved from <http://revistas.ulusofona.pt/index.php/revistae-lp/article/view/1542>
- Saththasivam, J., Loganathan, K., & Sarp, S. (2016). An overview of oil-water separation using gas flotation systems. *Chemosphere*, 144, 671–680. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.087>
- Schmidt, H., & Kaminsky, W. (2001). Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor. *Chemosphere*, 45, 285–290. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00542-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00542-7)
- Schreck, M., & Wagner, J. (2017). Incentivizing secondary raw material markets for sustainable waste management. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.036>
- Sengupta, P., Saikia, N., & Borthakur, P. C. (2002). Bricks from Petroleum Effluent Treatment Plant Sludge: Properties and Environmental Characteristics. *Journal of Environmental Engineering*, 128(11), 1090–1094. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:11\(1090\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:11(1090))
- Serrano, C., Portero, H., & Monedero, E. (2013). Pine chips combustion in a 50 kW domestic biomass

- boiler. *Fuel*, 111, 564–573. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.068>
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- Shen, Y., Chen, X., Wang, J., Ge, X., & Chen, M. (2016). Oil sludge recycling by ash-catalyzed pyrolysis-reforming processes. *Fuel*, 182, 871–878. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.102>
- Sheu, E. Y. (2002). Petroleum Asphaltene - Properties, Characterization, and Issues. *Energy & Fuels*, 16(1), 74–82.
- Shie, J. L., Chang, C. Y., Lin, J. P., Lee, D. J., & Wu, C. H. (2002). Use of inexpensive additives in pyrolysis of oil sludge. *Energy & Fuels*, 16(1), 102–108. <https://doi.org/10.1021/ef0100810>
- Shie, J., Lin, J., Chang, C., Lee, D., & Wu, C. (2003). Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. *Resources Conservation & Recycling*, 39, 51–64.
- Si, T., Cheng, J., Zhou, F., Zhou, J., & Cen, K. (2017). Control of pollutants in the combustion of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder. *Fuel*, 208, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.051>
- Sikarwar, S., Zhao, M., Fennell, P., Shah, N., & Anthony, E. (2017). Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 189–248. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001>
- Silva, A., Rosano, M., Stocker, L., & Gorissen, L. (2017). From waste to sustainable materials management: Three case studies of the transition journey. *Waste Management*, 61, 547–557. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.038>
- Silva, D. C., Silva, A. A., Melo, C. F., & Marques, M. R. C. (2017). Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.021>
- Silva, L. J. da. (2009). *Processo de Landfarming para Tratamento de Resíduos Oleosos*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Souza, F. L., Saéz, C., Llanos, J., Lanza, M. R. V., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2016). Solar-powered electrokinetic remediation for the treatment of soil polluted with the herbicide 2,4-D. *Electrochimica Acta*, 190, 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.134>
- Souza, M. T., Maia, B. G. O., Teixeira, L. B., de Oliveira, K. G., Teixeira, A. H. B., & Novaes de Oliveira, A. P. (2017). Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. *Process Safety and Environmental Protection*. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.06.011>
- Stedile, T., Ender, L., Meier, H. F., Simionatto, E. L., & Wiggers, V. R. (2015). Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 92–108. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.080>

- Stirling, R. J., Snape, C. E., & Meredith, W. (2018). The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass. *Fuel Processing Technology*, 177(April), 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.023>
- Strezov, V., Patterson, M., Zymła, V., Fisher, K., Evans, T. J., & Nelson, P. F. (2007). Fundamental aspects of biomass carbonisation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1–2 SPEC. ISS.), 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.014>
- Suárez-Iglesias, O., Urrea, J. L., Oulego, P., Collado, S., & Díaz, M. (2017). Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review. *Science of the Total Environment*, 584–585, 921–934. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.140>
- Sundaram, M. s., Fallon, P. T., & Steinberg, M. (n.d.). *Flash Pyrolysis New Mexico Sub-Bituminous Coal in Helium-Methane Gas Mixtures*. New York 11973.
- Sundaram, M. s., & Steinberg, M. (n.d.). *Interaction between coal and methane during entrained-flow flash pyrolysis in relation to enhancement in ethylene yield*. New York 11973.
- Surjosatyo, A., Ani, F. N. H., Abdullah, M., & Zahid. (1999). A study of oil sludge combustion in a bubbling fluidized bed incinerator. *RERIC International Energy Journal*, 21(nº2), 121–130.
- Syed-Hassan, S. S. A., Wang, Y., Hu, S., Su, S., & Xiang, J. (2017). Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80(January), 888–913. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>
- Tabakaev, R., Shanenkov, I., Kazakov, A., & Zavorin, A. (2017). Thermal processing of biomass into high-calorific solid composite fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.02.016>
- Taiwo, E. a., & Otolorin, J. a. (2009). Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction. *Petroleum Science and Technology*, 27(8), 836–844. <https://doi.org/10.1080/10916460802455582>
- Tian, J., Tan, J., Hu, N., Liu, T., Wang, Y., Zhong, H., ... Zhang, X. (2016). Characteristics analysis for total volatile organic compounds emissions of methanol-diesel fuel. *Journal of the Energy Institute*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.04.004>
- Tomasi Morgano, M., Leibold, H., Richter, F., Stapf, D., & Seifert, H. (2018). Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment. *Waste Management*, 73, 487–495. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.049>
- Torres, I., Faria, P., & Matias, G. (2014). Incorporação de resíduos de cerâmica em argamassas de cal aérea. *Construlink*, 35(12), 4–15.
- Tradler, S. B., Mayr, S., Himmelsbach, M., Priewasser, R., Baumgartner, W., & Stadler, A. T. (2018). Hydrothermal carbonization as an all-inclusive process for food-waste conversion. *Bioresource Technology Reports*, 2, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.04.009>

- Tsatsis, D. E., Papachristos, D. K., Valta, K. A., Vlyssides, A. G., & Economides, D. G. (2017). Enzymatic deinking for recycling of office waste paper. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1744–1753. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.007>
- Tsodikov, M. V., Konstantinov, G. I., Chistyakov, A. V., Arapova, O. V., & Perederii, M. A. (2016). Utilization of petroleum residues under microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 292, 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.028>
- Tyagi, V. K., & Lo, S.-L. (2013). Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25(71), 708–728. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.029>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2007). Methodology for Thermal Efficiency and Energy Input Calculations and Analysis of Biomass Cogeneration Unit Characteristics. *Clean Air*, 1(5), 1–31.
- Ubani, O. ; Atagana, H.I. ;Thantsha, M. S. (2013). Biological degradation of oil sludge : A review of the current state of development. *African Journal of Biotechnology*, 12(47), 6544–6567. <https://doi.org/10.5897/AJB11.1139>
- Umeki, E. R., de Oliveira, C. F., Torres, R. B., & Santos, R. G. dos. (2016). Physico-chemistry properties of fuel blends composed of diesel and tire pyrolysis oil. *Fuel*, 185, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.092>
- United Nations. (2015). *World Population Prospects: The 2015 Revision. United Nations Economic and Social Affairs*. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Unnisa, S. A., & Hassanpour, M. (2017). Development circumstances of four recycling industries (used motor oil, acidic sludge, plastic wastes and blown bitumen) in the world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72(January), 605–624. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.109>
- UNRIC. (2016). Guia sobre Desenvolvimento Sustentável. *Transformar o Nosso Mundo: Agenda 2030 de Desenvolvimento Sustentável*.
- Vamvuka, D., & Kakaras, E. (2011). Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 570–581. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.013>
- Varjani, S. J. (2017). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*, 223, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.037>
- Varjani, S. J., Gnansounou, E., & Pandey, A. (2017). Comprehensive review on toxicity of persistent organic pollutants from petroleum refinery waste and their degradation by microorganisms. *Chemosphere*, 188, 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.005>
- Varjani, S. J., & Upasani, V. N. (2017). A new look on factors affecting microbial degradation of petroleum hydrocarbon pollutants. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 120, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.006>

- Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., Song, Y. C., Li, W. Y., & Feng, J. (2017). Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. *Fuel*, 208, 377–409. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.036>
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., & Latostenmaa, P. (2002). Electrokinetic soil remediation - Critical overview. *Science of the Total Environment*, 289(1–3), 97–121. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01027-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01027-0)
- Wallace, T., Gibbons, D., O'Dwyer, M., & Curran, T. P. (2017). International evolution of fat, oil and grease (FOG) waste management - A review. *Journal of Environmental Management*, 187, 424–435. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.003>
- Wang, J., Liu, T.-L., Huang, Q.-X., Ma, Z.-Y., Chi, Y., & Yan, J.-H. (2017). Production and characterization of high quality activated carbon from oily sludge. *Fuel Processing Technology*, 162, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.017>
- Wang, J., Sun, C., Lin, B., Huang, Q., Ma, Z., Chi, Y., & Yan, J. (2018). Micro- and mesoporous-enriched carbon materials prepared from a mixture of petroleum-derived oily sludge and biomass. *Fuel Processing Technology*, 171(November 2017), 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.013>
- Wang, S., Wang, X., Zhang, C., Li, F., & Guo, G. (2016). Bioremediation of oil sludge contaminated soil by landfarming with added cotton stalks. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 106, 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.10.014>
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation : Process conditions , fundamentals , and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(March), 223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
- Wang, Y., Wang, Q., Li, M., Yang, Y., He, W., Yan, G., & Guo, S. (2016). An alternative anaerobic treatment process for treatment of heavy oil refinery wastewater containing polar organics. *Biochemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.012>
- Wang, Z., Guo, Q., Liu, X., & Cao, C. (2007). Low temperature pyrolysis characteristics of oil sludge under various heating conditions. *Energy and Fuels*, 21(2), 957–962. <https://doi.org/10.1021/ef060628g>
- Ward, J., Rasul, M. G., & Bhuiya, M. M. K. (2014). Energy recovery from biomass by fast pyrolysis. *Procedia Engineering*, 90, 669–674. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.791>
- Wei, Y., Li, J., Shi, D., Liu, G., Zhao, Y., & Shimaoka, T. (2017). Environmental challenges impeding the composting of biodegradable municipal solid waste: A critical review. *Resources, Conservation and Recycling*, 122, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.024>
- Werkelin, J., Skrifvars, B. J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., & Hupa, M. (2010). Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel*, 89(2), 481–493.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.005>

- Wielgosiński, G., Łechtańska, P., & Namiecińska, O. (2017). Emission of some pollutants from biomass combustion in comparison to hard coal combustion. *Journal of the Energy Institute*, 90(5), 787–796. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.06.005>
- Williams, I. D., & Shaw, P. J. (2017). Reuse: Fashion or future? *Waste Management*, 60, 1–2. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.017>
- World Coal Institute. (2007). Coal Conversion Facts, 2. Retrieved from file:///R:/LITERATURE/Chris/coalconversionfacts2007_04_06_2009.pdf%5Cnfile:///R:/LITERATURE/Angela/coalconversionfacts2007(04_06_2009) (1) (1).pdf
- Wu, B., Xiong, Y., & Ge, Y. (2018). Simultaneous removal of SO₂ and NO from flue gas with [rad]OH from the catalytic decomposition of gas-phase H₂O₂ over solid-phase Fe₂(SO₄)₃. *Chemical Engineering Journal*, 331(May 2017), 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.097>
- Xie, W., Huang, J., Liu, J., Zhao, Y., Chang, K., Kuo, J., ... Evrendilek, F. (2018). Assessing thermal behaviors and kinetics of (co-)combustion of textile dyeing sludge and sugarcane bagasse. *Applied Thermal Engineering*, 131, 874–883. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.11.025>
- Xie, W., Li, R., & Lu, X. (2015). Pulsed ultrasound assisted dehydration of waste oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.004>
- Xin, Y., Cao, H., Yuan, Q., & Wang, D. (2017). Two-step gasification of cattle manure for hydrogen-rich gas production: Effect of biochar preparation temperature and gasification temperature. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.007>
- Xiong, Q. an, Li, J., Guo, S., Li, G., Zhao, J., & Fang, Y. (2018). Ash fusion characteristics during co-gasification of biomass and petroleum coke. *Bioresource Technology*, 257(December 2017), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.037>
- Xu, M., Liu, H., Zhao, H., & Li, W. (2014). Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry. *Fuel*, 116, 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.114>
- Xu, M., Zhang, J., Liu, H., Zhao, H., & Li, W. (2014). The resource utilization of oily sludge by co-gasification with coal. *Fuel*, 126, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.048>
- Xue, Y., Zhou, S., Brown, R. C., Kelkar, A., & Bai, X. (2015). Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. *Fuel*, 156. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.033>
- Yang, G., Zhang, G., & Wang, H. (2015). Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. *Water Research*, 78, 60–73. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.002>
- Yang, L., Nakhla, G., & Bassi, A. (2005). Electro-kinetic dewatering of oily sludges. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1–3), 130–40. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.040>
- Yavuz, Y., Koparal, a. S., & Öğütveren, Ü. B. (2010). Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, 258(1–3), 201–205.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.013>

- Yilmaz, O., Kara, B. Y., & Yetis, U. (2016). Hazardous waste management system design under population and environmental impact considerations. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.015>
- Yu, L. Y., Wang, L. W., & Li, P. S. (2014). Study on prediction models of biomass ash softening temperature based on ash composition. *Journal of the Energy Institute*, 87(3), 215–219. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.03.011>
- Yuan, S., Zheng, Z., Chen, J., & Lu, X. (2009). Use of solar cell in electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1583–1587. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.038>
- Zaman, A. U. (2014). Identification of key assessment indicators of the zero waste management systems. *Ecological Indicators*, 36, 682–693. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.09.024>
- Zaman, A. U., & Lehmann, S. (2013). The zero waste index: A performance measurement tool for waste management systems in a “zero waste city.” *Journal of Cleaner Production*, 50, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.11.041>
- Ze, P., Ngassoum, M. B., Solange, C., & Ekoka, J. (2016). Characterization of Oily Sludge from Cameroon Petroleum Refinery. *International Journal of Emerging Engineering Research and Technology*, 4(3), 34–38.
- Zhai, Y., Peng, C., Xu, B., Wang, T., Li, C., Zeng, G., & Zhu, Y. (2017). Hydrothermal carbonisation of sewage sludge for char production with different waste biomass: Effects of reaction temperature and energy recycling. *Energy*, 127, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.116>
- Zhang, J., Li, J., Thring, R. W., Hu, X., & Song, X. (2012). Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.016>
- Zhang, Q., Li, Q., Wang, H., Wang, Z., Yu, Z., Zhang, L., ... Fang, Y. (2018). Experimental study on co-pyrolysis and gasification behaviors of petroleum residue with lignite. *Chemical Engineering Journal*, 343(August 2017), 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.098>
- Zhang, S., Chen, T., Xiong, Y., & Dong, Q. (2017). Effects of wet torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis product properties of rice husk. *Energy Conversion and Management*, 141, 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.002>
- Zhou, L., Jiang, X., & Liu, J. (2009). Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 175–179. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.109>
- Zhou, X., Jia, H., Qu, C., Fan, D., & Wang, C. (2017). Low-temperature co-pyrolysis behaviours and kinetics of oily sludge : effect of agricultural biomass. *Environmental Technology*, 38(3), 361–369.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1194481>

Zhou, Y., Engler, N., & Nelles, M. (2018). Symbiotic relationship between hydrothermal carbonization technology and anaerobic digestion for food waste in China. *Bioresource Technology*, 260(January), 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.102>

Zubaidy, E. a. H., & Abouelnasr, D. M. (2010). Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(5), 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.04.001>